

Université de Neuchâtel

Faculté des Sciences

**REACTIVITE DE QUELQUES COMPOSES BENZyliQUES DU
TITANE IV. ESSAI D'APPLICATION DE LA THEORIE
DE PEARSON**

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences de
l'Université de Neuchâtel pour obtenir le grade
de docteur ès sciences

par

DANIEL ROULET

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université
de Neuchâtel

Institut de Chimie
de l'Université
Neuchâtel

mars 1975

Université de Neuchâtel

Faculté des Sciences

**REACTIVITE DE QUELQUES COMPOSES BENZyliQUES DU
TITANE IV. ESSAI D'APPLICATION DE LA THEORIE
DE PEARSON**

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences de
l'Université de Neuchâtel pour obtenir le grade
de docteur ès sciences

par

DANIEL ROULET

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université
de Neuchâtel

Institut de Chimie
de l'Université
Neuchâtel

mars 1975

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Réactivité de quelques composés benzyliques
du titane IV. Essai d'application de la
théorie de Pearson.

de Monsieur Daniel Roulet

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

MM. les professeurs A. Jacot-Guillarmod,

R. Tabacchi et C. Blomberg (Amsterdam)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 23 juin 1975

Le doyen :

Willy Form

Willy Form



A ma femme

A mon fils



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555007_0008

Le présent travail a été effectué de décembre 1970 à octobre 1974 dans les laboratoires de Chimie organique de l'Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le Professeur A. Jacot-Guillarmod, à qui nous exprimons toute notre gratitude pour ses précieux conseils et son aide efficace qu'il n'a cessé de nous dispenser avec générosité au cours de nos recherches.

Nous tenons également à remercier tous ceux qui par leur collaboration, ont contribué à l'accomplissement de ce travail.

Enfin, nous exprimons notre reconnaissance à l'Institut Battelle de Genève pour l'octroi d'une bourse et à l'Etat de Neuchâtel qui nous a accordé sa confiance en nous nommant assistant.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1. AVANT-PROPOS	1
-----------------	---

PREMIERE PARTIE: REACTIVITE DE QUELQUES ORGANOMETALLIQUES BENZYLICIQUES AVEC LA BENZYLIDENE-ACETONE

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
2.1. Réactivité de la benzylidène-acétone avec un organométallique	5
2.2. Mécanismes d'additions d'un organomagnésien sur une cétone insaturée ou non	15

3. PRINCIPE DES ACIDES ET DES BASES DURS ET MOUS - APPLICATION DE LA REGLE DE PEARSON	21
3.1. Principe HSAB	21
3.2. Application du principe de PEARSON à nos recherches	27

RECHERCHES ENTREPRISES	31
------------------------	----

4. CHOIX DES REACTIFS ORGANOMETALLIQUES	31
4.1. Tétrabenzyltitane et organomagnésiens benzyl-iques	32
4.2. Composés du type $Ti(CH_2C_6H_5)_2(ZR')_2$ (Z=O, N ou S)	33
4.3. Résumé	34

5. REACTIVITE AVEC LA BENZYLIDENE-ACETONE	35
5.1. Conditions des réactions	35
5.2. Résultats	37

6. ESSAIS D'APPLICATION DU PRINCIPE DE PEARSON	39
6.1. Changements de ligands	40
6.2. Changement du mode d'addition	44
6.3. Remarques	47

7. CONCLUSIONS	49
----------------	----

DEUXIEME PARTIE: REACTIONS DIVERSES DU TETRABENZYLITITANE

8.	A PROPOS DE LA REACTIVITE DU TETRABENZYLITITANE	50
8.1.	Considérations théoriques	50
8.2.	Preuves expérimentales	52
9.	DECOMPOSITION DU TETRABENZYLITITANE	55
9.1.	Formation du μ -oxo-bis (tribenzyltitane)	55
9.2.	Considérations théoriques	57
9.3.	Caractéristiques du μ -oxo-bis (tribenzyltitane)	59
10.	REACTION DU TETRABENZYLITITANE AVEC L'ACETYLACETONE	62
10.1.	Analogie avec le chlorure de benzylmagnésium	62
10.2.	Cas du tétrabenzyltitane	65

PARTIE EXPERIMENTALE

11.	METHODES D'ANALYSES ET PRODUITS DE DEPART	69
11.1.	Analyse quantitative par chromatographie en phase gazeuse	69
11.2.	Dosage du ion Ti^{4+} par spectrophotométrie visible	76
11.3.	Dosage du ion Ti^{3+} par oxydimétrie	77
11.4.	Dosage du ion Mg^{2+} par complexométrie	77
11.5.	Dosage de la pyridine et du 2,2-dipyridyle par spectrophotométrie UV	78
11.6.	Dosage des halogénures par potentiométrie	79
11.7.	Etudes spectrophotométriques RMN, IR et SM	79
11.8.	Solvants et produits de départ	80
12.	SYNTHESES DES REACTIFS ORGANOMETALLIQUES	82
12.1.	Préparation du chlorure de benzylmagnésium	82
12.2.	Préparation du dibenzyl- et du diphénylmagnésium	82
12.3.	Préparation du dicyclohexylmagnésium	83
12.4.	Préparation du tétrabenzyltitane	84
12.5.	Préparation du dibenzyl-diéthoxy-titane	85
12.6.	Préparation du dibenzyl-di-t-butoxy-titane	88

12.7. Préparation du dibenzyl-diphénoxy-titane	89
12.8. Préparation du dibenzyl-o-phénylène-dioxy-titane	90
12.9. Préparation du dibenzyl-bis(dibutylamino)-titane	92
12.10. Essai de synthèse du dibenzyl-bis(diéthylamino)-titane	93
12.11. Essais de synthèse du dibenzyl-dibutylthio-titane	95
12.12. Essais de synthèses de composés du type $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{R}_{(4-n)}$	97
13. REACTIVITES	103
13.1. Réactivité des composés organobenzyliques avec la benzylidène-acétone	103
13.2. Réactivité du tétrabenzyltitane avec diverses cétones du chapitre 10	112
13.3. Réactivité du tétrabenzyltitane avec l'acétylacétone	114
14. PREPARATION DU μ -OXO-BIS(TRIBENZYLITITANE)	119
BIBLIOGRAPHIE	123

I N T R O D U C T I O N

1. AVANT-PROPOS

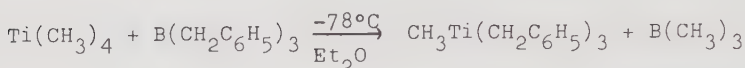
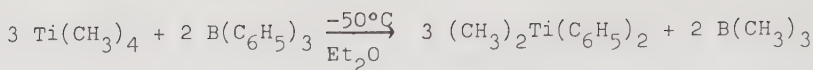
Les études de la réactivité de composés tétraorganiques du titane et du zirconium ont mis en évidence un comportement sensiblement analogue à celui des organomagnésiens correspondants [1][2][3][4].

PORRET, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [5] ont notamment pour la première fois examiné le comportement d'un composé tétraorganotitanique vis-à-vis de la benzylidène-acétone* et comme tous les auteurs qui ont opposé cette cétone α-éthylénique (§2.1) à un réactif organométallique, ils ont pu constater la formation des deux produits d'addition possibles. Compte tenu des interprétations, selon la règle de PEARSON, envisagées lors de la réaction entre une cétone et une liaison métal-carbone (§3.2), il nous est apparu qu'il serait intéressant d'étudier des réactions comparatives ou compétitives dont les résultats pourraient être examinés selon l'optique de EISENSTEIN, LEFOUR, MINOT, NGUYEN & SOUSSAN [6]. (§3.2).

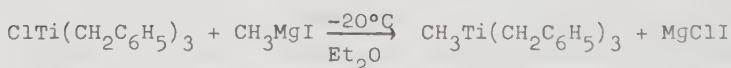
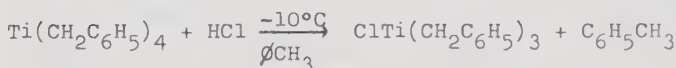
Nous avons imaginé un premier type de réaction dont l'intérêt eut été très grand; mais qui malheureusement n'a pas abouti. L'idée était d'opposer un réactif organotitanique mixte du type $TiR_2R'_2$ à un réactif organique dans le dessein d'examiner la compétition entre les deux restes différents.

A cet effet, relevons les travaux de ZDUNNEK & THIELE [7] qui ont les premiers mentionné la méthode de synthèse et l'isolement de deux composés mixtes du titane à liaison σ essentiellement, obtenus par une réaction d'échange de ligands avec un composé organoborique.

* Cette dénomination triviale usuelle correspond à celle de 4-phényl-3-butène-2-one.



Par la suite, ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [3] ont eux aussi préparé le méthyl-tribenzyl-titane par l'action du iodure de méthyl-magnésium sur le chlorure de tribenzyl-titane, lui-même obtenu à partir de tétrabenzyltitane et de chlorure d'hydrogène.



Des travaux ci-dessus, il ressort que nous pouvons envisager deux méthodes de synthèse pour un composé organométallique mixte. A savoir la réaction d'échange de ligands utilisée par ZDUNNEK & THIELE [7] ou la réaction de substitution univoque proposée par ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [3]. Relevons que ces derniers auteurs ont tenté, sans succès, la synthèse du dichloro-dibenzyl-titane par leur méthode; il s'ensuit en effet une importante décomposition avec la formation de composés du titane trivalent.

Nous avons donc cherché tout d'abord à synthétiser des composés mixtes du titane par les méthodes décrites ci-dessus, au besoin en tentant même une complexation avec le 2,2'-dipyridyle ou la pyridine; mais nous ne sommes pas parvenus à isoler des composés purs, malgré de nombreuses tentatives *

* Dans le cadre de sa thèse de doctorat, actuellement en cours, WEBER a lui aussi effectué de semblables tentatives; mais il semble que ces composés soient extrêmement difficiles à obtenir.

N'ayant pas réussi à obtenir les composés souhaités, nous avons dû abandonner l'idée d'une réaction compétitive et avons alors envisagé d'effectuer des réactions comparatives entre elles.

Nous avons cherché à obtenir des composés organométalliques comparables, pour les faire réagir tous avec le même réactif organique. Le point de départ nous est apparu à la lecture des travaux de ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [3] qui ont mentionné déjà en 1968 la synthèse du diéthoxy-dibenzyltitane [2].

Ce dernier composé obtenu par action de deux équivalents d'éthanol sur le tétrabenzyltitane nous a montré une réactivité totale avec la benzylidène-acétone, contrairement à ce que pouvait nous laisser supposer les travaux de CAUSSE, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [4], qui n'ont relevé que 4% de réaction entre l'acétone et le diméthoxy-dibenzyltitane.

Nous avons ensuite procédé à une série de réactions entre la benzylidène-acétone et des composés organométalliques possédant au moins une liaison benzyl-métal à la suite desquelles nous avons analysé quantitativement les produits d'addition formés. Nous avons ainsi fixé les paramètres en choisissant une cétone α - β , -insaturée susceptible de donner lieu aux deux additions possibles et en nous limitant à l'attaque du seul reste benzyle.

Nous nous sommes alors proposés d'interpréter nos résultats en fonctions des réactifs utilisés et selon la règle de PEARSON. (§3.2)

Par ailleurs nous décrirons la préparation d'un produit nouveau, le bis-(tribenzyltitane IV)- μ -oxo dont la découverte a fait l'objet d'une communication [8] et dont la structure a été élucidée par STOECKLI-EVANS [9].

Nous mentionnerons de plus une étude conduite parallèlement à propos de la réactivité entre l'acétyl-acétone et le tétrabenzyltitane.

P R E M I E R E P A R T I E

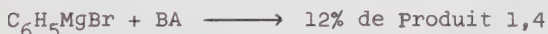
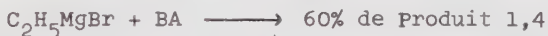
REACTIVITE DE QUELQUES ORGANOMETALLIQUES
BENZYLIQUES AVEC LA BENZYLIDENE-ACETONE

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Réactivité de la benzylidène-acétone avec un organométallique

Lors des premières réactions de la benzylidène-acétone avec un réactif de Grignard les auteurs cherchaient à obtenir le produit normal d'addition en 1,2 et entre 1901 et 1906, ce furent GRIGNARD [10] lui-même et KLAGES [11] qui, en utilisant les bromures ou iodures de méthyl- ou d'éthylmagnésium ont isolé, soit le carbinol tertiaire, soit l'hydrocarbure insaturé correspondant selon qu'ils hydrolysèrent en milieu neutre ou acide.

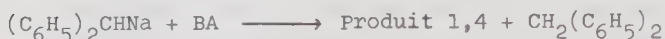
KOHLER [12] fut le premier à tenter d'expliquer la formation du produit 1,4 en comparant les résultats obtenus sur toute une série de composés carbonylés α,β -insaturés et c'est à partir de 1907 [13] et [14] qu'il mentionne les résultats quantitatifs suivants:



Sur la base des résultats obtenus avec d'autres composés et que nous renonçons à mentionner, KOHLER conclut que les facteurs stériques ont une très grande importance.

WHITBY & GALLAY [15], lors d'une étude sur la polymérisation des 1,3-butadiènes substitués rapportent que le produit de condensation obtenu par l'action de la benzylidène-acétone sur le iodure de méthylmagnésium, décrit par GRIGNARD [10], soumis à l'action d'un agent déshydratant, puis d'un chauffage sous pression réduite, conduit à la formation du dimère de l'hydrocarbure insaturé provenant du produit d'addition 1,2.

Le premier composé organométallique autre qu'un organomagnésien à être opposé à la benzyldène-acétone fut le benzydrylsodium que BERGMANN [16] a utilisé comme agent alkylant en position 4 sur toute une série de composés carbonylés α,β -insaturés.



Puis d'autres auteurs, tels PONOMAREV [17] ou KOELSCH [18] font respectivement réagir l'iodure d'isoamylmagnésium et le chlorure de t-butylmagnésium et obtiennent:



Dans les années quarante, plusieurs chercheurs ont utilisés des réactifs acétylénures dont ils attendaient essentiellement l'addition en position 2 et les premiers furent HENNION & LIEB [19] qui ont travaillé avec l'acétylénure de sodium et observent environ 20% de produit 1,2 sous forme d'alcool, alors que le reste est composé de produits lourds; mais ceci n'est pas étonnant si l'on sait qu'ils ont procédé à une hydrolyse à l'acide sulfurique 50% !

Plus tard, OROSHNIK & MEBANE [20] font réagir les acétylénures de lithium, potassium et calcium et réussissent à obtenir une addition sélective en position 2 avec des rendements allant de 40 à 96%.

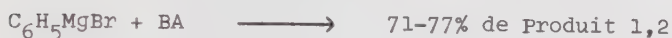
Dans le même ordre d'idée, mentionnons aussi le résultat obtenu par SHCHUKINA & RUBTSOV [21] qui ont utilisé le magnésien suivant:



Citons en passant la réaction de la benzylidène-acétone avec le diphenyl-mercure selon KOTON & ZORINA [22] qui entraîne la formation de produits tout différents.

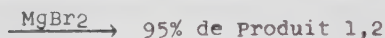
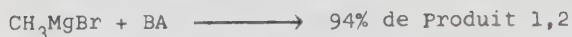


Il fallut attendre 1963, pour voir apparaître une étude systématique effectuée par HOUSE, TRAFICANTE & EVANS [23]. Les auteurs ont en effet tenté de mettre en valeur les influences obtenues par la variation du caractère du réactif organométallique. Dans ce but, ils ont fait réagir différents organomagnésiens, avec différentes adjonctions.

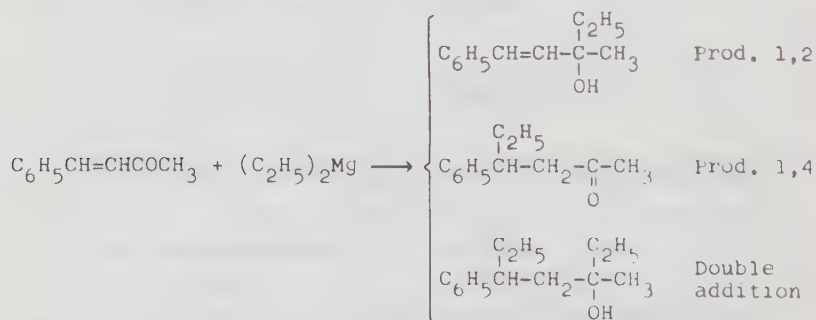


Les légères variations du premier résultat sont attribuées aux changements de concentrations des différentes expériences. Comme KARASCH & TAWNEY [24], HOUSE et coll. ont constaté l'augmentation consécutive de l'addition conjuguée, lors de l'adjonction de CuCl. L'introduction d'isoprène ne modifiant pas les résultats, les auteurs concluent à l'absence d'un processus radicalaire conduisant à l'addition conjuguée, de plus ils n'expliquent pas la différence entre le diorganomagnésien et le Grignard.

En utilisant des magnésiens méthyliques, HOUSE et coll. constatent les mêmes effets que ci-dessus; mais dans une plus faible mesure.



Lors de l'utilisation analogue des magnésiens éthyliques, il se produit une réaction inattendue qui conduit à la formation d'un composé résultant d'une double addition sur la benzylidène-acétone, à côté des produits d'addition normaux.

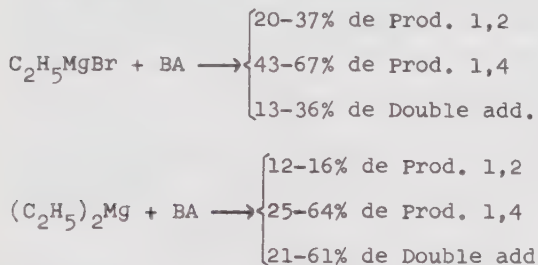


Cet alcool saturé inattendu serait explicable par le fait que l'alcoolate de magnésium intermédiaire formé lors de l'addition 1,4 pourrait tautomériser.



La forme cétonique tautomère est à nouveau susceptible de donner lieu à une addition en 2.

Ce phénomène avait déjà été signalé par FUSON, SAN & DIEKMANN [25] lors de la réaction entre la benzylidène acétophénone et le bromure de phénylmagnésium.

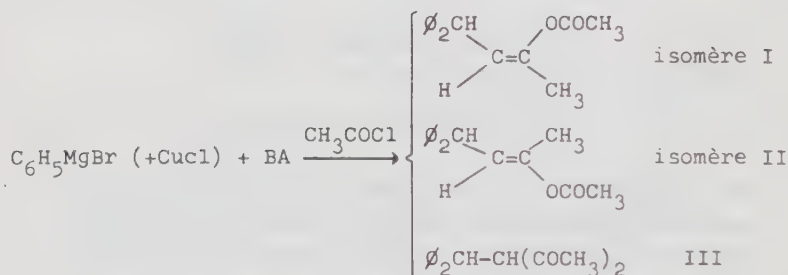


Les variations sont attribuées à nouveau aux changements de concentration ou de temps de réaction. Tous les résultats de HOUSE et coll. étant assez dispersés, il nous est très difficile de tirer des conclusions catégoriques en relation avec notre étude.

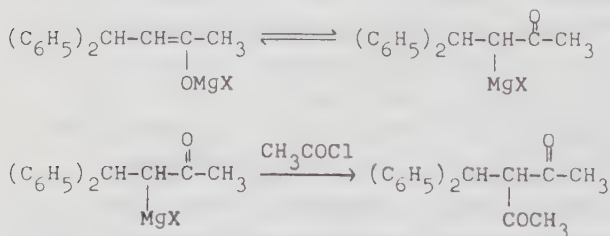
Plus tard, BABA [26] présente une étude des réactions de la benzylidène-acétone avec le triéthylaluminium ou quelques complexes éthers de celui-ci. Là aussi, les résultats dépendent de l'organométallique; mais d'une façon générale, ces types de composés aluminiques donnent davantage d'addition 1,2 que d'addition 1,4. De plus, BABA signale la présence de produits de condensation non identifiés en proportions assez importantes.

En 1969, KAWAKAMI, YASUDA & TSURUTA [27] relèvent que le dibutylzinc ne réagit que selon une réaction d'abstraction d'hydrogène pour donner du butane qui est retrouvé à 100%, alors que le produit déshydrogéné n'a pu être ni identifié, ni isolé.

Dans le dessein de déterminer si le produit d'addition 1,4 résulte du processus cyclique à six membres proposé par LUTZ & REVELEY [28], MARETS & RIVIERE [29] ont étudié par RMN les configurations des acétates d'énols obtenus par action du chlorure d'acétyle sur les éno-lates halomagnésiens, qui résultent de la mise en oeuvre de bromure de phénylmagnésium et de benzylidène acétone, avec ou sans adjonction de CuCl.



La β -dicétone III est probablement obtenue par une C-acylation. Elle se forme en présence ou en absence de CuCl.



Sans CuCl, l'isomère I étant présent à l'exclusion de l'isomère II, les auteurs proposent d'admettre le mécanisme cyclique imaginé par LUTZ & REVELEY [28]. La présence de CuCl entraînant la formation partielle de l'isomère II, il semblerait raisonnable d'admettre cette fois un mécanisme radicalaire, ce qui serait en contradiction avec les conclusions de HOUSE, TRAFICANTE & EVANS [23] citées plus haut.

DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [30] ont entrepris une étude comparable à celle de HOUSE, TRAFICANTE & EVANS [23]; mais ils ont tenu compte de deux facteurs dont l'influence s'est révélée très importante, à savoir l'ordre de l'addition d'une part et la mise en oeuvre d'un complexe pyridinique du diorganomagnésien d'autre part.

$C_6H_5MgBr + BA \longrightarrow 22-23\%$ de Produit 1,4

$(C_6H_5)_2Mg + BA \longrightarrow 23-25\%$ de Produit 1,4

$BA + (C_6H_5)_2Mg \longrightarrow 37\%$ de Produit 1,4

$(C_6H_5)_2Mg \cdot 2py + BA \longrightarrow 37-40\%$ de Produit 1,4

$n-C_4H_9MgBr + BA \longrightarrow 10-11\%$ de Produit 1,4

$(n-C_4H_9)_2Mg + BA \longrightarrow 14-18\%$ de Produit 1,4

$BA + (n-C_4H_9)_2Mg \longrightarrow 33\%$ de Produit 1,4

$(n-C_4H_9)_2Mg \cdot 2py + BA \longrightarrow 33-35\%$ de Produit 1,4

Les auteurs considèrent que la participation d'un réactif monomère tel que le diorganomagnésien en addition inverse ou le complexe pyridinique favorise la formation du produit 1,4 par l'intermédiaire d'un processus cyclique à six membres. Par contre, le produit 1,2 serait obtenu en imaginant une attaque qui procéderait par deux états cycliques de transition à six membres se produisant lors de l'utilisation d'un réactif dimère comme le réactif de Grignard ou le diorganomagnésien correspondant en addition directe.

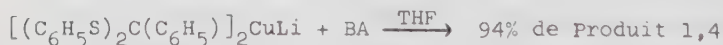
Cependant, nous devons relever que ces auteurs n'ont pas pu analyser quantitativement les produits 1,2 formés; ils opèrent par différence en analysant la benzylidène-acétone n'ayant pas réagi et le contenu total en cétone. Compte tenu des réactions secondaires

possibles telles que la double addition observée par HOUSE et coll. [23], ou la céto-lisation signalée par KHARASCH & REINMUTH [31a], ces résultats sont entachés d'un certain doute.

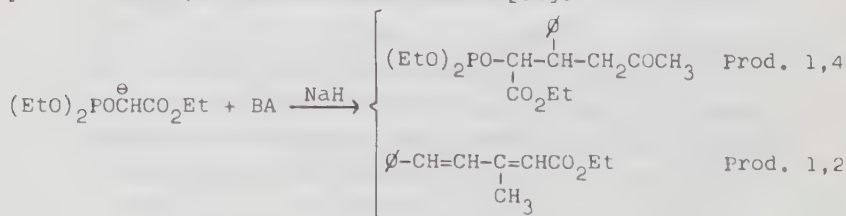
Les résultats obtenus avec les complexes pyridiniques sont néanmoins intéressants, car ils sont très différents de ceux donnés par les réactifs identiques complexés par l'éther; mais la différence nous semble plutôt attribuable au changement de ligand qu'au caractère d'association du réactif organométallique.

Mentionnons aussi les travaux de BOCCARA & MAITTE [32], qui observèrent que le bromure de propényle-magnésium réagit à 40% avec la benzylidène-acétone et entraîne la formation de 92%, de produit d'addition 1,4; ces auteurs pensent que ce résultat est dû à la stabilisation mésomérique du carbocation en 4.

Une application de la facilité qu'ont les organocui-vreux à s'additionner en 1,4 sur les énones conjuguées a été mentionnée par MUKAIYAMA, NARASAKA & FURUSATO [33] qui opposent un composé organométallique double de Cu et de Li à la benzylidène-acétone.



Une attaque nucléophile à l'aide d'un anion phosphonate sur la benzylidène-acétone a été effectuée par DESCHAMPS, NGUYEN & SEYDEN-PENNE [34].



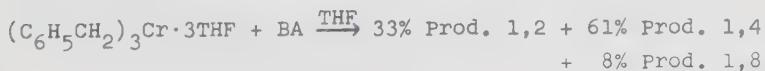
Les auteurs ont constaté que le produit 1,4 se formait plus rapidement; mais que le produit 1,2 se trouve en plus grande quantité lors de réactions prolongées. En revanche, le produit 1,4 est en majorité si l'on utilise un excès de phosphonate.

En 1973, HUET, EMPTOZ & JUBIER [35] ont étudié le pouvoir éno lisant des organomagnésiens mixtes dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Le principe consistait en la mise en oeuvre d'un excès de réactif de Grignard sur un composé carbonylé. Après hydrolyse, le composé n'ayant pas réagi, était analysé. Lors de l'essai avec la benzylidène-acétone, les auteurs ont constaté que l'éno lisation est très faible; par contre ils ont pu déterminer les pourcentages des produits d'addition formés.

	Enolis.	Prod. 1,2	Prod. 1,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CHMgCl} + \text{BA} \xrightarrow[35^\circ]{\text{Et}_2\text{O}}$	0 %	+ 8 %	+ 92 %
$\xrightarrow[20^\circ]{\text{HMPT}}$	10 %	+ 65 %	+ 25 %
$\xrightarrow[80^\circ]{\text{HMPT}}$	7,5%	+ 51,5%	+ 41 %

Bien que ces valeurs ne représentent que les pourcentages relatifs, il est intéressant de noter la différence entre les deux solvants; mais les auteurs ne donnent aucune explication, car ils étudient actuellement ce problème.

Le dernier travail faisant mention d'une réaction de la benzylidène-acétone a été effectué par BILAT [36] qui l'a opposée au tribenzylchrome.



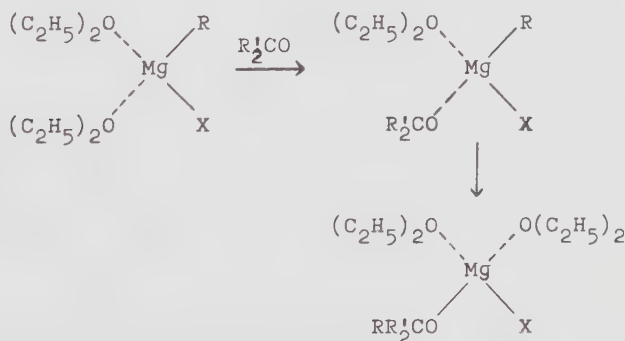
L'intérêt de cette réaction réside dans la formation du produit d'addition 1,8 sur la benzylidène-acétone. Celui-ci est très certainement formé par réaction radicalaire, et n'a pas encore été mentionné jusqu'à maintenant.

2.2. Mécanismes d'additions d'un organomagnésien sur une cétone insaturée ou non.

Bien que le réactif de Grignard doive être considéré comme un composé polaire dans la mesure où il peut réagir pratiquement avec n'importe quelle liaison polarisée, on ne peut aller jusqu'à le considérer comme un composé ionique dissocié, d'autant plus qu'il est possible de travailler dans des solvants aussi apolaires que le toluène par exemple.

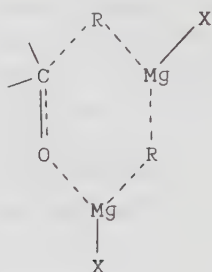
Les premières tentatives d'explication de la réaction normale d'addition sur un composé carbonylé reposaient toutes sur la conception d'un processus partant d'un complexe monomoléculaire entre les deux réactants. [31b]

Citons la description de MEISENHEIMER & CASPER [37] qui imaginent un magnésium tétravalent s'accordant le mieux avec notre vision actuelle.



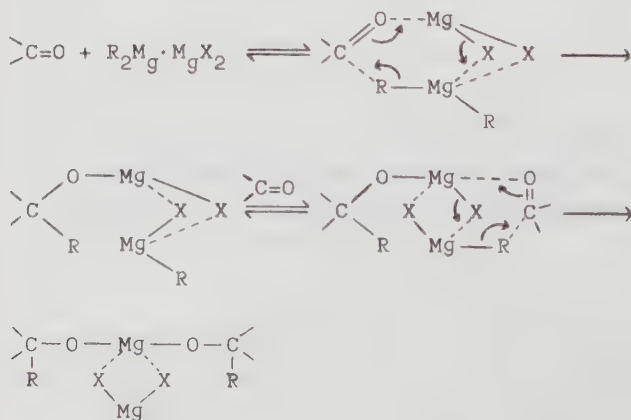
Plus tard, PFEIFFER & BLANK [38] s'approchent de la conception du mécanisme cyclique à six membres en postulant que le produit intermédiaire est un complexe

contenant une molécule de carbonyle et deux molécules de réactif.



En fait, la description donnée ci-dessus est plutôt due à SWAIN & BOYLES [39] qui avaient repris les résultats de PFEIFFER et coll. pour les adapter à leur conception. Pourtant cette interprétation a été considérée comme peu vraisemblable, car elle nécessitait une réaction de troisième ordre dans laquelle le complexe initial formé entre le composé carbonyle et le réactif de Grignard devait encore incorporer une seconde molécule de réactif.

Il fallut attendre les hypothèses de HAMELIN [40] qui, considérant un réactif de Grignard dimère, propose un mécanisme procédant par deux états cycliques de transition à six membres, dans lequel le magnésium est coordinativement saturé par des molécules de solvants.



Reprenant le mécanisme ci-dessus, DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [41] le confirment d'une part et proposent d'autre part de l'étendre au réactif diorganomagnésien en le considérant lui aussi comme un réactif dimère $(R_2Mg)_2$.

Ce dernier mécanisme offre l'avantage de permettre une explication analogue pour les réactions de réduction ou d'énolisation des cétones.

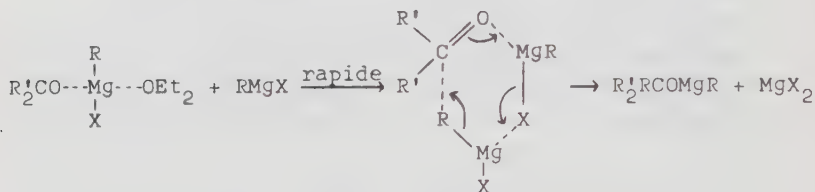
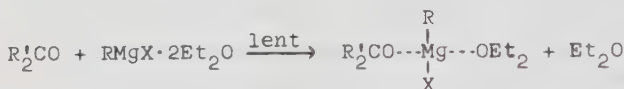
Une autre alternative, très simple permettant elle aussi d'expliquer toutes les réactions a été proposée par BLICKE & POWERS [42] qui postulent une scission homolytique du réactif de Grignard, et le déroulement d'un processus essentiellement radicalaire, qui passerait par l'intermédiaire d'un radical cétyle.



Cette hypothèse peut expliquer une partie des réactions dont par exemple les produits d'addition 1,6 sur le benzoyldurène observé par FUSON, MCKUSICK & TULL [43] ou sur la benzophénone observé par PORRET, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [5], ou encore la réaction radicalaire de réduction prouvée par BLOMBERG & MOSHER [44] entre la benzophénone et le chlorure de néopentylmagnésium. Néanmoins, on ne saurait généraliser ce processus qui dans bien des cas ne s'applique pas du tout aux observations.

A partir des années soixante, les études montrent que la structure des réactifs de Grignard est extrêmement variable et dépend du solvant, de la concentration et de la nature des restes organiques, si bien qu'il est impossible de donner un mécanisme général.

Dès 1964, ASHBY, SMITH, DUKE & NEUMANN [45] s'attaquent farouchement à ces problèmes, procèdent à des études cinétiques des réactions des cétones avec des organomagnésiens et proposent le mécanisme suivant :



Ce type de mécanisme est intéressant dans la mesure où il s'appuie sur des mesures cinétiques de la réaction ; mais il faut tout de même remarquer que l'état de transition intermédiaire avait déjà été suggéré par PFEIFFER & BLANK [38], comme mentionné plus haut.

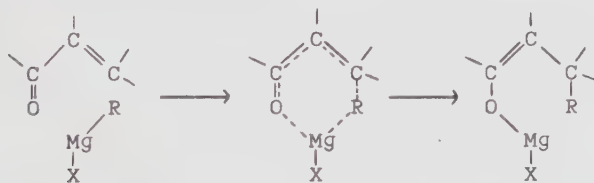
Pour résumer la situation, qui n'est d'ailleurs pas éclaircie actuellement, nous pouvons dire que les thèmes des recherches actuelles dans ce domaine sont d'une part l'identification de la particule réagissante : RMgX ou R_2Mg ; d'autre part, la détermination de l'ordre de la réaction avec le composé carbonylé : une ou deux particules de réactifs sont-elles engagées dans l'état de transition ?

Récemment ASHBY, LAEMMLE & NEUMANN [46] ont décrit le premier mécanisme complètement résolu. Il s'agit de la réaction entre le bromure de méthylmagnésium et la 2-méthylbenzophénone. Les auteurs qui ont choisi ces réactants à cause d'une réaction unique d'addition

normale ont mis en évidence le déroulement d'un processus de premier ordre qui indique que la réaction passe par un état de transition composé d'une molécule de cétone et d'une molécule de réactif organomagnésien (RMgX ou R_2Mg), ce qui entraîne la supposition d'un mécanisme de transfert à quatre centres précédé d'une collision bimoléculaire.

En ce qui concerne le mécanisme de l'addition conjuguée, les propositions et les résultats sont bien moins nombreux que pour l'addition normale. Ceci s'explique en partie par le fait que les auteurs semblent craindre un peu une interprétation des résultats faussés par des impuretés. En effet, KHARASCH & TAWNEY [24] ont montré que la présence d'impuretés métalliques pouvait influencer notablement le rapport des produits formés.

Le mécanisme cyclique à six membres déjà proposé pour l'addition normale, a été suggéré par LUTZ & REVELEY [28]; et il faut remarquer que dans ce cas, la réaction serait alors du premier ordre.



Mais ALEXANDER & CORAOR [47] objectèrent que cet état de transition n'était guère plausible dans le cas de la cyclohexène-2-one qui pourtant donne elle aussi une importante proportion de produit 1,4. A cela, KHARASCH & REINMUTH [31c] répliquèrent que le premier stade du mécanisme, à savoir la formation du complexe cétone-magnésien modifiait très certainement le caractère de la double liaison conjuguée, et que l'on pouvait logiquement prévoir une labilisation permettant tout de même la formation de l'état de transition ci-dessus, même dans le cas de cette énone cyclique.

Par la suite, comme pour l'addition normale, DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [30] reprennent ce même mécanisme en proposant soit l'attaque du réactif $R_2Mg \cdot MgX_2$, soit $R_2Mg \cdot MgR_2$.

Rappelons à ce sujet les travaux de MARETS & RIVIERE [29] qui par l'étude des configurations des acétates d'énols obtenus par acétylation des alcoolates de magnésium formés lors de l'action du bromure de phénylmagnésium sur la benzylidène-acétone, ont conclu à l'existence de ce mécanisme cyclique à six membres.

Pour terminer, relevons que les mécanismes décrits ici nous montrent que le problème n'est pas encore résolu dans son ensemble et le fait qu'un seul mécanisme soit proposé pour l'addition conjuguée tient au fait que jusqu'à maintenant, les recherches ont plutôt été dirigées pour l'élucidation de l'addition normale. De plus, il faut reconnaître que le mécanisme cyclique à six membres pour l'addition conjuguée est très séduisant et personne n'a encore pu en proposer un meilleur.

3. PRINCIPE DES ACIDES ET DES BASES DURS ET MOUS - APPLICATION DE LA REGLE DE PEARSON.

3.1. Principe HSAB

Le principe de PEARSON doit son nom à cet auteur qui a su exprimer une notion générale et la développer sur la base des travaux de nombreux chercheurs, dont les références sont données dans les articles de PEARSON lui-même.

Cette règle a bénéficié de plusieurs développements durant ses dix années d'existence et a permis de nombreuses interprétations. Récemment, d'ailleurs, PEARSON a publié une monographie [48] dans laquelle il a réuni les articles s'appliquant à son principe.

Notre but ici n'est pas d'exposer cette théorie dans son ensemble; mais de rappeler brièvement les principes que PEARSON a émis [49]. En fait, celui-ci a surtout examiné les résultats déjà existants pour en tirer une ligne qui lui a permis de dégager une tendance générale. Son dessein est de prédire le sens d'une réaction chimique connaissant les caractères des réactants.

Le point de départ est donné par le fait que toute réaction chimique est considérée comme une réaction acide-base type. Cela signifie qu'un certain caractère plus ou moins ionique est admis dans toute particule réagissante et même dans le solvant dont l'interaction dans le milieu réactionnel est plus ou moins importante.

Inversement, cela signifie que tout composé est considéré comme un complexe formé d'un acide et d'une base.

Ce fait étant admis, il a été établi une classification des différentes bases en examinant les données de l'équilibre qu'elles forment en solution aqueuse avec un acide de référence. SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [50] ont choisi le cation méthylmercure comme référence, car

ce ion est considéré comme l'un des plus simples acides mous. Ce dernier s'oppose au proton qui est le plus simple acide dur.



avec B: base à classer

Selon les données fournies par les constantes d'équilibres pour différentes bases, il a été possible d'obtenir une classification en deux catégories progressives.

Les bases qui préfèrent se coordonner au proton, sont des atomes très électronégatifs, de charge élevée pour un petit rayon ionique, difficilement oxydables et peu polarisables et sont appelées dures. Celles qui préfèrent se lier au mercure, ont des caractéristiques exactement opposées et sont appelées bases molles. Ainsi, il est possible d'obtenir la classification selon le tableau 1.

Tableau 1. Classification des Bases

<u>dur</u>	<u>mou</u> ^a
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻	R ₂ S, RSH, RS ⁻
CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻	R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P
ROH, RO ⁻ , R ₂ O	CN ⁻ , RNC, CO
NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆
	H ⁻ , R ⁻
<u>limite</u>	
C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , N ₂	

^a Le symbole R remplace un groupe alcoyle ou aryle

D'une façon générale, nous constatons que les bases dures sont des donneuses d'électrons par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène ou d'azote; tandis que les bases molles le sont par un soufre, un phosphore ou un carbone.

En vue de classer les acides de LEWIS, on a effectué une comparaison en déterminant si ceux-ci sont comme le proton et préfèrent se lier aux bases dures, ou s'ils ont, comme le cation méthylmercure, une affinité pour les bases molles. On obtient alors la classification donnée dans le tableau 2.

Tableau 2. Classification des Acides de Lewis

<u>dur</u>
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+
Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+}
Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+}
N^{3+} , Cl^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+}
Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , CH_3Sn^{3+}
Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+}
Pu^{4+} , Ce^{3+} , Hf^{4+} , WO^{4+} , Sn^{4+}
UO_2^{2+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$, VO^{2+} , MoO^{3+}
BMe_2 , BF_3 , $B(OR)_3$
$Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3
RPO_2^+ , $ROPO_2^+$
RSO_2^+ , $ROSO_2^+$, SO_3
I^{7+} , I^{5+} , Cl^{7+} , Cr^{6+}
RCO^+ , CO_2 , NC^+
HX (molécules à liaisons hydrogène)

Tableau 2. suite

<u>mou</u>
$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Tl}^+, \text{Hg}^+$
$\text{Pd}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{CH}_3\text{Hg}^+, \text{Co}(\text{CN})_5^{2-},$ $\text{Pt}^{4+}, \text{Te}^{4+}$
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}(\text{CH}_3)_3, \text{BH}_3, \text{Ga}(\text{CH}_3)_3$
$\text{GaCl}_3, \text{GaI}_3, \text{InCl}_3$
$\text{RS}^+, \text{RSe}^+, \text{RTe}^+$
$\text{I}^+, \text{Br}^+, \text{HO}^+, \text{RO}^+$
$\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{ICN}, \text{etc.}$
trinitrobenzène, etc.
chloranile, quinones, etc.
tétracyanoéthylène, etc.
$\text{O}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}, \text{RO}\cdot, \text{RO}_2\cdot$
M° (métaux élémentaires)
CH_2 carbènes
<u>limite</u>
$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$
$\text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+}, \text{B}(\text{CH}_3)_3, \text{SO}_2, \text{NO}^+, \text{Ru}^{2+}, \text{Os}^{2+}, \text{R}_3\text{C}^+,$ $\text{C}_6\text{H}_5^+, \text{GaH}_3$

Il faut remarquer que les acides durs sont des accepteurs ayant une petite taille et une charge élevée. Ils ne contiennent pas d'électrons dans la couche de valence. Par contre, les acides mous sont des ions de petite charge pour un rayon ionique élevé et ils ont généralement des paires d'électrons dans la couche de valence. Ces derniers sont surtout les cations métalliques de la droite du tableau périodique.

Munis de ces deux tables, nous pouvons maintenant définir la règle de base du principe de Pearson qui s'énonce comme suit:

"Les acides durs préfèrent se lier aux bases dures et les acides mous préfèrent se lier aux bases molles."

La règle ci-dessus a été examinée en relation avec de nombreux exemples que PEARSON cite lui-même dans ses articles [48], et il est conscient des limites de son exposé. Il existe des exceptions pour lesquelles PEARSON pense qu'il doit y avoir des facteurs spéciaux dont le fait peut précisément être mis en évidence par un examen approfondi.

Nous voulons terminer ce chapitre en énonçant deux exemples par lesquels nous sommes directement concernés. JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & PORRET [51] ont développé la synthèse en milieu apolaire des tétraorganotitani-ques selon l'équation:



L'existence du composé TiR_4 est une exception à la théorie, car il est formé de l'acide Ti^{4+} dur et de la base $\text{R}^\ominus$ molle; néanmoins, l'examen de la réaction nous montre qu'elle devait évoluer dans ce sens.

Nous avons les acides Mg^{2+} et Ti^{4+} et la classification nous indique que le magnésium est le plus dur. En ce qui concerne les bases, la différence est encore plus grande, car $\text{Cl}^\ominus$ est une base dure et $\text{R}^\ominus$ une base molle. Si bien que selon la règle énoncée plus haut, il est logique d'observer la formation de MgCl_2 et TiR_4 .

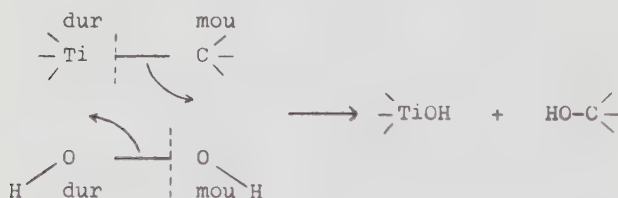
Il faut pourtant relever que la relative instabilité des composés TiR_4 peut précisément être attribuée au fait qu'ils sont des exceptions à la règle.

Une autre application que nous avons expérimentée est en relation avec la décomposition de composés tétraorganotitaniques.

Nous venons de voir que ceux-ci sont formés d'un acide dur et d'une base molle dont la rupture par hydrolyse a toujours été effectuée avec une solution d'acide dilué, dans le but d'obtenir un hydrocarbure correspondant, facilement dosable, et le cation Ti^{4+} en solution aqueuse, ce qui nécessite un pH très acide.

Nous avons pu vérifier expérimentalement et qualitativement que cette méthode de décomposition bien que radicale est néanmoins assez lente et nous avons tenté une décomposition à l'aide de peroxyde d'hydrogène dilué dont l'efficacité s'est montrée bien supérieure, à cause, pensons-nous de son caractère.

En effet, le peroxyde d'hydrogène instable d'ailleurs, est composé de l'acide mou $OH^{\ominus}$ et de la base dure $OH^{\oplus}$, dont les deux ions s'accordent parfaitement avec le couple $Ti-R$. Ainsi, si nous imaginons une réaction à quatre centres selon SAVILLE [52], nous concluons que la décomposition est facilitée dans ce cas.

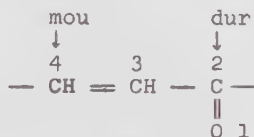


Bien que cette réaction de décomposition soit plus aisée que l'hydrolyse acide classique, mentionnons que dans nos travaux de recherche nous ne l'utilisons pas pour caractériser un organotitanique. En effet, elle conduit à un alcool au lieu d'un hydrocarbure. L'expérience révèle que ce dernier est peu facilement dosable quantitativement par chromatographie de partage en phase vapeur.

3.2. Application du principe de PEARSON à nos recherches

Nous développerons ci-dessous quelques conclusions que l'on peut tirer des applications du principe de PEARSON en chimie organique principalement en relation avec les composés organométalliques.

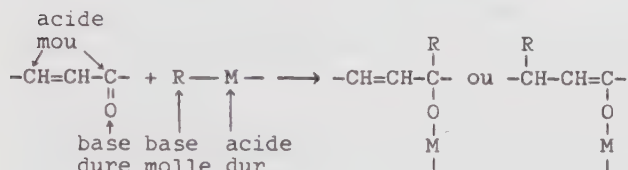
Sachant que la densité électronique autour d'un atome est un facteur qui détermine son caractère de dureté, nous pouvons conclure que le carbone d'un composé carbonylé est un acide dur par rapport à un carbone alcoylé. Cette conclusion exprimée par DUBOC [53] est reprise par EISENSTEIN, MINOT, LEFOUR, NGUYEN & SOUSSAN [6] qui, sur la base de nombreux résultats, peuvent déduire que le carbone de la fonction carbonyle d'une cétone α - β insaturée est en effet plus dur que le carbone 4 de ce même composé. Schématiquement, nous dirons donc que le carbone 2 est un acide dur et le carbone 4 un acide mou, de façon à les distinguer clairement.



Examinons maintenant le cas des réactifs organométalliques. Mis à part le caractère de dureté du ion métallique qui influence directement le sens de sa réactivité comme l'ont montré EISENSTEIN, MINOT, LEFOUR, NGUYEN & SOUSSAN [6], il est de plus postulé par PEARSON lui-même [54] que la dureté d'un métal est modifiée par les ligands se trouvant dans sa sphère de coordination.

Cette modification du caractère du métal par les ligands a été montrée dans le cas de complexes du platine (II) par CROSS [55], qui a observé une influence d'autant plus grande qu'il avait affaire à des complexes de structure carrée et planaire dans lesquels se manifeste de plus l'effet-trans [56]. Ainsi la transmission du caractère d'un ligand est d'autant facilitée.

Mais nous ne nous trouvons pas tout à fait dans cette situation, car nous sommes en présence d'une réaction d'addition où seule une des liaisons acide-base est rompue. En effet, le couple acide mou-base dure est représenté par la cétone α,β -insaturée alors que la paire acide dur-base molle est représentée par le réactif organométallique dont la liaison métal-carbone est rompue.

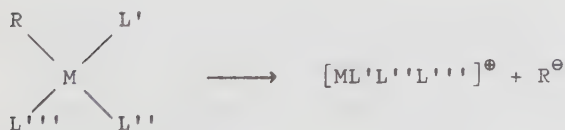


Lors de nos expériences nous n'avons utilisé que la benzylidène-acétone que nous considérons comme acide de référence qui est attaqué par la base $\text{R}^\ominus$ variable.

La position d'attaque étant double, nous estimons donc que celle-ci sera dirigée selon le caractère de $\text{R}^\ominus$.

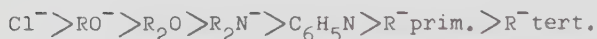
Selon les considérations qui précèdent, il ressort que le caractère de la base $\text{R}^\ominus$ est influencé par celui de son acide conjugué, à savoir le cation $[-\text{M}]^\oplus$.

Comme nous avons vu que le caractère du cation dépend non seulement de la nature du métal, mais aussi des ligands qui l'entourent, nous admettons donc que le caractère des ligands peut influencer la direction de l'addition sur la benzylidène-acétone. En effet, le Ti^{4+} , de même que Mg^{2+} d'ailleurs, ont suffisamment de positions de coordination pour permettre l'introduction de ligands variables de façon à étudier leurs influences.



Ainsi, nous admettrons que les points suivants doivent être retenus.

- La benzylidène-acétone possède deux centres acides, l'un dur, l'autre mou.
- La mollesse du reste organique réagissant fixé sur le métal dépend du métal.
- Les ligands fixés sur le métal modifient son caractère selon l'échelle suivante:



dur

mou

- Relevons que nous devons encore admettre une influence différente selon que le ligand anionique est lié au métal ou simplement coordiné parce qu'il est neutre. C'est-à-dire qu'un reste $\text{RO}^\ominus$ transmet un effet beaucoup plus prononcé que R_2O .

Pour conclure, nous voulons faire remarquer que les faits ci-dessus doivent à notre avis influencer nos réactions. Il est clair néanmoins que vu les conditions d'application, nous ne pouvons nous attendre à d'énormes changements, et que le cours d'une réaction ne subit qu'une influence secondaire, ce qui ne peut modifier les produits de réaction du tout au tout, d'autant plus que le principe de PEARSON n'est qu'une description qualitative d'un phénomène chimique.

Relevons enfin que dans l'exposé qui précède, nous n'avons voulu que présenter le contexte de nos expériences. Nous reviendrons en détails sur les différents points examinés lors de la discussion de nos résultats.

RECHERCHES ENTREPRISES

4. CHOIX DES REACTIFS ORGANOMETALLIQUES*

Comme nous l'avons indiqué plus haut (§1.), notre première ambition était d'étudier la réaction d'addition compétitive de composés du type $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{R}'_{(4-n)}$ de façon à déterminer quel reste organique allait réagir préférentiellement sur l'une des deux positions d'attaque de la benzylidène-acétone. La situation idéale était évidemment le cas où $n=2$, ce qui entraînait une probabilité de réaction égale pour les restes benzyles et les restes R' .

Malheureusement, comme nous le verrons plus loin, nos tentatives de synthèses n'ont pas abouti. Nous avons donc dû abandonner cette voie.

Lors d'essais préliminaires, nous avons pu constater que le tétrabenzyltitane réagit quantitativement avec la benzylidène-acétone. Ce fait est assez surprenant, étant donné les résultats de CAUSSE, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [4] qui ont montré que l'acétone opposée au même réactif ne consommait que deux restes benzyles. Ces auteurs ont envisagé une inertie de l'alcoxyde intermédiaire $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]_2$, du fait que le composé analogue $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)_2$ ne réagit pratiquement pas avec l'acétone, hypothèse que nous avons confirmée en engageant de même l'homologue $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

* Les conditions expérimentales de toutes les synthèses, des tentatives de synthèses et des réactions mentionnées dans ce chapitre sont exposées en détail dans la partie expérimentale.

La participation des quatre restes benzyles lors de la réaction avec la benzyldène-acétone doit être attribuée à une activité de cette cétone suffisante pour attaquer les alcoxydes intermédiaires du type $TiR_2(OR')_2$. Nous avons effectivement observé une réaction quantitative du dibenzyl-diéthoxy-titane vis-à-vis de la benzyldène-acétone.

Ce fait nous a incité à préparer des réactifs du type dibenzyl-dialcoxy-titane dont nous avons estimé pouvoir modifier le caractère de dureté en fonction des restes alcoxydes introduits. Par extension, nous avons abordé l'étude de composés analogues en remplaçant l'atome d'oxygène par un atome d'azote ou de soufre.

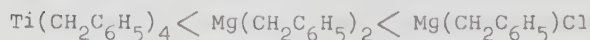
Enfin, par soucis de comparaison, nous avons étudié la réactivité de la benzyldène-acétone avec les organomagnésiens benzyliques ainsi qu'avec le tétrabenzyltitane.

4.1. Tétrabenzyltitane et organomagnésiens benzyliques

Le tétrabenzyltitane est en fait notre réactif de référence. Les réactifs organomagnésiens peuvent lui être comparés aisément selon le principe de Pearson. En effet, le remplacement du tétrabenzyltitane par le dibenzylmagnésium renforce la dureté du réactif d'une part par le changement du métal (le Mg est plus dur que Ti) et d'autre part par la suppression de deux bases molles R^- .

De plus, le passage du dibenzylmagnésium du chlorure de benzylmagnésium revient formellement à remplacer R^- par une base plus dure Cl^- , ce qui entraîne un durcissement de ce dernier réactif.

Ainsi, nous pouvons admettre une classification selon une dureté croissante qui serait la suivante.



4.2. Composés du type $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{ZR}')_2$ ($\text{Z} = \text{O}, \text{N}$ ou S)

Le caractère du tétrabenzyltitane a pu être modifié en substituant deux restes benzyles par des ligands plus durs.

Le premier modèle nous a été fourni par ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [2][3], lesquels ont préparé le dibenzyl-diéthoxy-titane par action d'éthanol sur le tétrabenzyl-titane, en quantités stoechiométriques. Etant donné que la liaison titane-carbone est sensible à l'action de molécules à atomes d'hydrogène actifs, il nous a été possible d'obtenir une certaine gamme de composés du type $(\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{ZR}')_2$ dans lequel $\text{Z} = \text{O}$ ou N . Les homologues $\text{Z} = \text{S}$ n'ont pu finalement être étudiés du fait de leur fragilité.

Théoriquement, l'introduction de groupes alcoxydes ou amides entraînera un durcissement du centre métallique. En effet, selon PEARSON, ceux-ci sont nettement plus durs qu'un reste benzyle. Toutefois, la dureté inhérente aux atomes d'oxygène et d'azote est elle-même contrée par la mollesse des restes organiques que ces atomes portent.

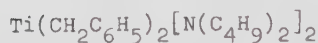
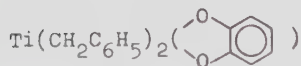
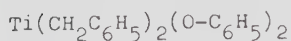
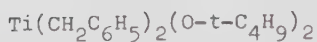
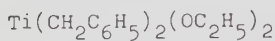
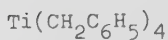
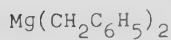
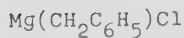
Il nous paraît hasardeux de situer sur une échelle de dureté les réactifs de ce type que nous avons préparés (§4.3). Cela d'autant plus que nous avons observé une modification du caractère de ceux-ci suivant les conditions de réaction avec la benzylidène-acétone. Nous pouvons néanmoins prévoir que le dibenzyl-diéthoxy-titane sera plus dur que son homologue di-t-butoxy.

De même, le durcissement sera supérieur par la présence d'un groupe o-phénylène-dioxy au lieu de deux groupes phénoxy.

4.3. Résumé

Dans l'ensemble les composés organométalliques ci-après ont été étudiés.

Tableau 3.



5. REACTIVITE AVEC LA BENZYLIDENE-ACETONE

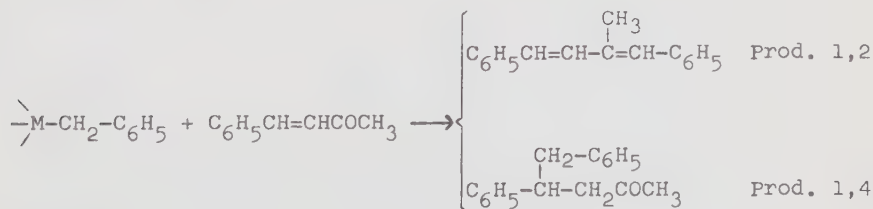
Toutes les conditions des réactions sont données dans la partie expérimentale; cependant, nous avons relevé ci-dessous les étapes principales du mode opératoire. En outre, nous présentons dans ce chapitre deux phénomènes secondaires importants, à savoir le caractère d'association lié à la dilution d'une part et la complexation des réactifs organiques d'autre part.

5.1. Conditions des réactions

Afin de tenir compte de l'instabilité des composés organométalliques, nous les avons fait réagir à la température de leur synthèse, puis avons laissé le produit de réaction revenir à température ambiante avant de terminer par un chauffage à reflux de solvant.

Après hydrolyse à basse température effectuée à l'aide d'acide sulfurique à 5%, nous avons analysé quantitativement d'une part les cations métalliques et d'autre part, les produits organiques à l'aide de la chromatographie de partage en phase gazeuse selon la méthode de l'étalon interne.

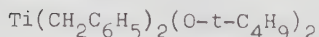
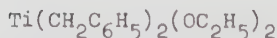
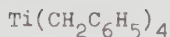
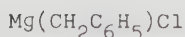
En fait, le point important consistait dans la détermination directe des deux produits d'addition en une seule analyse. Ceux-ci sont séparés facilement par chromatographie étant donné que le produit 1,2 est transformé en hydrocarbure correspondant.



Mise à part la modification de dureté obtenue par le changement de ligands comme nous l'avons vu au chapitre précédent, nous avons été amenés à faire intervenir la notion de caractère d'association des réactifs organométalliques. A cet effet, nous rappellerons que DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [30][41] ont remarqué que la modification de ce facteur entraînait d'importantes variations lors de l'emploi de composés organomagnésiens. Ces auteurs ont postulé que lors d'une addition directe, le réactif organométallique a la possibilité de se trouver dans une forme associée, en général dimère. Par contre, lors de l'addition inverse où le réactif organométallique tombe goutte à goutte dans la solution, il se produit un effet de dilution favorisant une forme monomère, surtout au début de la réaction.

Dans le dessein de vérifier ces hypothèses, nous avons appliqué la variation du type d'addition aux composés organométalliques mentionnés dans le tableau 4.

Tableau 4.



Par ailleurs, nous avons cherché à modifier encore le caractère d'association par la mise en oeuvre de chlorure de benzylmagnésium très dilué, de façon à essayer de recréer les conditions de l'addition inverse.

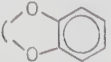
Il faut en outre relever un deuxième point intéressant mis en évidence par DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [30][41] et qui a trait à l'utilisation de complexes pyridiniques de réactifs de Grignard. Ces auteurs ont envisagé la formation de tels complexes dans le dessein de mettre en oeuvre un réactif essentiellement monomère. Mais à la lumière du principe de Pearson, nous sommes d'avis qu'une telle modification entraîne surtout un changement de la dureté du réactif organométallique. En effet, nous pouvons admettre que la molécule complexante dure $(C_2H_5)_2O$ est substituée par C_5H_5N plus basique certes, mais moins dure. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mis en oeuvre du tétrabenzyltitane complexé avec la pyridine.

5.2. Résultats

Dans le tableau 5, nous donnons les résultats de tous nos essais en indiquant l'ordre réel de l'engagement des réactifs, le solvant utilisé et les pourcentages relatifs des produits d'addition.

Tableau 5.

Essais de réactivité avec la benzylidène-acétone (R=benzyle)

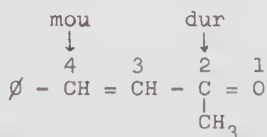
Essai No	Type de réaction	Solvant	% Prod. 1,2	% Prod. 1,4
1	MgRCl + BA	éter	30	70
2	BA + MgRCl	éter	42	58
3	MgRCl + BA (dilué)	éter	34	66
4	MgR ₂ + BA	éter	19	81
5	BA + MgR ₂	éter	36	64
6	TiR ₄ + BA	éter	13	87
7	BA + TiR ₄	éter	13	87
8	TiR ₄ + 1 BA	éter	15	85
9	TiR ₄ + 2 BA	éter	14	86
10	TiR ₄ + 3 BA	éter	15	85
11	TiR ₄ + BA	pentane	15	85
12	BA + TiR ₄	pentane	15	85
13	TiR ₄ + 2 Et ₂ O + BA	pentane	15	85
14	TiR ₄ crist. + BA	pentane	13	87
15	TiR ₄ + 2 py + BA	pentane	5	95
16	TiR ₂ (OEt) ₂ + BA	éter	26	74
17	BA + TiR ₂ (OEt) ₂	éter	36	64
18	TiR ₂ (O-t-Bu) ₂ + BA	éter	15	85
19	BA + TiR ₂ (O-t-Bu) ₂	éter	23	77
20	TiR ₂ (O-C ₆ H ₅) ₂ + BA	éter	20	80
21	TiR ₂ () + BA	éter	33	67
22	TiR ₂ [N(Bu) ₂] ₂ + BA	éter	21	79

6. ESSAIS D'APPLICATION DU PRINCIPE DE PEARSON

En tenant compte des remarques que nous avons formulées précédemment (Cf. § 3.2.), nous avons tenté d'appliquer le principe de PEARSON à nos résultats. Une telle démarche n'est d'ailleurs valable que si elle suscite d'autres expériences pratiques pouvant étayer nos conclusions. Le choix de nos essais a donc été fait dans ce sens.

Les facteurs pouvant influencer la compétition d'addition 1,2 ou 1,4 étant à la fois multiples et variés, il est certain que d'aucun nous ont échappés; nous ne considérons donc la démarche qui va suivre que comme une ébauche d'explication de nos résultats selon le principe de PEARSON. Notre ambition ne peut aller au-delà pour l'heure. Toutefois, les aspects positifs qui ressortent de nos hypothèses nous incitent à conclure que dans la compréhension du mécanisme de la compétition de l'addition 1,2 - 1,4, l'optique selon PEARSON mérite attention.

Nous considérons les réactions étudiées comme une attaque de la base $C_6H_5CH_2^\ominus$ sur la benzylidène-acétone qui possède deux centres acides de caractères différents :



L'acide conjugué à la base est constitué par un reste organométallique, qui possède un caractère de dureté plus ou moins prononcé en relation avec les modifications apportées. Nous avons tenté de mettre en parallèle les résultats observés et les caractéristiques de cet acide.



6.1. Changements de ligands

Nous pouvons intervenir de deux façons différentes, en fixant sur le métal, soit des anions par l'intermédiaire de liaisons σ d'une part, soit des bases de Lewis par liaisons coordinatives d'autre part.

6.1.1. Ligands anioniques

En passant du chlorure de benzylmagnésium au dibenzylmagnésium, on opère un changement d'anions. Une telle modification entraîne une augmentation du produit 1,4 : 81% (essai 4) au lieu de 70% (essai 1), augmentation en accord avec le principe de PEARSON. Cet auteur classe en effet $\text{Cl}^\ominus$ comme base plus dure que $\text{R}^\ominus$.

En établissant une comparaison entre le dibenzylmagnésium et le tétrabenzyltitane, on doit tenir compte du fait que le nombre de bases molles $\text{R}^\ominus$ est différent et aussi du fait qu'il y a modification de dureté du centre métallique, en raison du changement de métal. Toutefois, cette dernière modification va dans le même sens que celle due à l'apport des restes $\text{R}^\ominus$. Le taux de produit 1,4 passe de 81% à 87% (essai 6).

Notre étude systématique a consisté dans la substitution de deux restes R du tétrabenzyltitane par des restes alcoxydes durs. Tous les composés préparés donnent des taux d'addition 1,4 inférieurs par rapport à la réactivité du tétrabenzyltitane. D'une manière générale, nous observons que l'influence du reste organique fixé à l'oxygène est prépondérante, comme le prévoyaient d'ailleurs EISENSTEIN, LEFOUR, MINOT, NGUYEN & SOUSSAN [6].

Dans l'examen de détail des résultats, nous relevons que le remplacement de deux restes benzyles par deux groupes éthoxy se traduit par un abaissement important du taux d'addition 1,4 qui de 87% (essai 6) descend à 74% (essai 16). L'introduction de deux restes t-butoxy fait remonter ce taux à 85% (essai 18), résultat qui est toujours en accord avec EISENSTEIN & COLL., lesquels attribuent une mollesse plus élevée à un reste tertiaire qu'à un reste primaire.

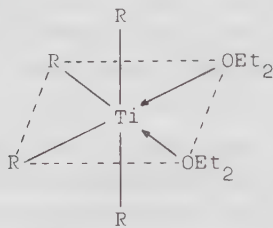
Nos résultats montrent par ailleurs qu'un reste phényle est plus dur qu'un reste t-butyle, puisque l'on observe une diminution de l'addition 1,4 de 85% (essai 18) à 80% (essai 20). Ce fait n'a pas encore été signalé par d'autres auteurs.

La comparaison paraît aisée entre le dibenzyl-diphénoxy-titane et le dibenzyl-o-phénylène-dioxy-titane, ce dernier ne donnant que 67% (essai 21) de produit 1,4. Dans le premier, les deux atomes d'oxygène ont une dureté compensée par deux groupes phényles, alors que dans le second, un seul cycle aromatique peut apporter la même influence.

Lors de la mise en oeuvre du composé dibutyl-diamino-dibenzyl-titane (essai 22) le résultat enregistré indique 79% d'addition 1,4. A priori, il nous est difficile d'établir une comparaison directe avec les résultats obtenus dans le cas de composés à restes alcoxydes. Toutefois, nous pouvons admettre que le ligand dibutylamino possède une dureté comparable à celle d'un groupe phénoxy ou t-butoxy.

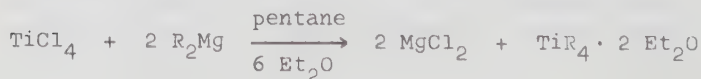
6.1.2. Ligands neutres

La réactivité du tétrabenzyltitane est la même en milieu pentanique, dans l'éther, ou dans le mélange des deux; nous obtenons respectivement 85%, 87% et 85% de produit d'addition 1,4 (essais 11, 6 et 13). Ces résultats nous ont parus contradictoires en regard de l'hypothèse d'une coordination du composé tétraorganotitanique avec l'éther, hypothèse formulée par THIELE & MULLER [58] pour le tétraméthyltitane.



En solution étherée, le tétrabenzyltitane pourrait avoir une structure analogue, lui conférant un caractère plus dur, conduisant à un taux d'addition 1,4 inférieur à celui observé en milieu de pentane.

Etant donné le comportement identique du tétrabenzyltitane dans ces deux solvants, nous avons pensé que, indépendamment du milieu réactionnel, ce réactif était coordonné avec l'éther. En effet, la méthode de synthèse de notre organométallique, bien qu'ayant lieu en milieu apolaire, met en jeu six équivalents d'éther.



En fait, l'analyse RMN* du tétrabenzyltitane cristallisé, préparé en milieu apolaire, nous précise qu'il

* Mesure effectuée par WEBER, dans le cadre de son travail de thèse actuellement en cours.

y a absence de coordination avec l'éther. Pourtant, cet organotitanique, en solution pentanique, mène à un taux d'addition 1,4 semblable à ceux observés précédemment, à savoir 87% (essai 14).

En conclusion, il apparaît que le tétrabenzyltitane réagit uniquement sous une seule forme, vraisemblablement tétraédrique, comme l'indique sa structure cristalline [59]. Dans les conditions de réactions utilisées, il n'est pas capable de coordonner de l'éther.

TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [60] ont en outre montré que l'addition d'une faible quantité de pyridine entraînait une complexation instantanée du tétrabenzyltitane. Ce fait peut être facilement observé visuellement, car on assiste à une précipitation rapide, même à basse température. C'est ce complexe en suspension qui a été mis en oeuvre tel quel dans l'essai 15. La formation presque quantitative de produit 1,4, soit 95%, s'explique par le fait que la pyridine est une base classée comme limite, c'est-à-dire probablement suffisamment molle par rapport à l'acide benzyldène-acétone pour accentuer encore le caractère mou du titane.

Relevons d'ailleurs qu'une observation tout à fait similaire a été faite par DUBSKY & JACOT-GUILLARMOD [30] lors de l'engagement de réactifs de Grignard complexés à la pyridine. Ces auteurs ont relevé une augmentation notable de produit 1,4 pour de tel complexes, par comparaison avec la mise en oeuvre de réactifs classiques dans lesquels le magnésium est coordonné par l'éther.

6.2. Changement du mode d'addition

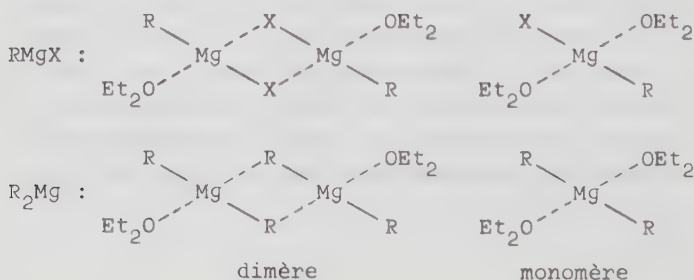
Nous avons vu (§ 5.1.) que l'inversion du mode d'addition (c'est-à-dire organométallique sur cétone) pouvait être considéré comme une dilution de l'organométallique lors de la réaction, celle-ci entraînant un changement de sa structure.

La condition essentielle pour observer une variation lors de l'addition inverse nécessite évidemment l'engagement de composés organométalliques sensibles à la dilution et pouvant donc exister à l'état monomère ou dimère.

6.2.1. Composés organomagnésiens

Lors d'une conférence donnée à l'occasion du centième anniversaire de la naissance de GRIGNARD, ASHBY [61] a fait le point des connaissances actuelles sur la structure des composés organomagnésiens. Il ressort que l'association d'un composé organomagnésien est effectivement dépendante de sa concentration.

Pour les organomagnésiens benzyliques dans l'éther, nous pouvons raisonnablement envisager les formes suivantes.



Les structures proposées pour un réactif RMgX ou R_2Mg impliquent que la forme monomère coordine deux molécules d'éther sur le magnésium. L'éther ayant un caractère dur selon la classification de PEARSON, nous admettons donc que cette forme est plus dure que la structure dimère correspondante. Cette hypothèse expliquerait alors le fait que le pourcentage d'addition 1,4 diminue lors de l'addition inverse; la forme monomère est favorisée en effet par la dilution.

Dans le cas du chlorure de benzylmagnésium, le taux passe de 70% (essai 1) à 58% (essai 2), alors que pour le dibenzylmagnésium, nous avons respectivement 81% (essai 4) et 64% (essai 5).

Avec le chlorure de benzylmagnésium dilué dix fois et dont la structure doit par conséquent tendre vers la forme monomère, nous avons observé, en addition directe, une diminution (66% essai 3) par rapport à l'addition directe mentionnée dans l'essai 1 (70 %).

6.2.2. Composés organotitaniques

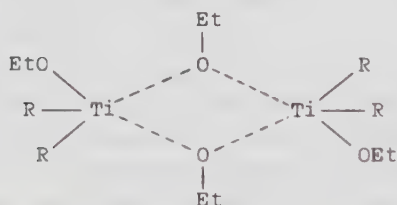
Nous avons appliqué un raisonnement analogue à celui développé ci-dessus. Nous envisageons aussi une modification de l'association suivant le mode d'addition.

Néanmoins, avec le tétrabenzyltitane, nous nous trouvons en face d'une exception, ce composé donne toujours les mêmes pourcentages d'addition 1,4 quel que soit le mode d'addition des réactifs, et cela aussi bien dans l'éther que dans le pentane.

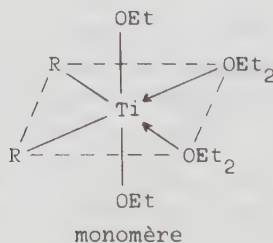
Nous avons vu précédemment (cf. § 6.1.2.) que ce composé ne se liait pas avec l'éther en solution;

par conséquent, sa structure doit être tétraédrique, comme à l'état cristallin [59]. Une forme dimère du tétrabenzyltitane est donc difficilement concevable, hypothèse qui trouve sa confirmation par les résultats de nos essais (essais 6, 7, 11 et 14), dans lesquels il ressort que le taux d'addition 1,4 n'est pas modifié par le mode d'addition des réactifs.

Selon ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [3], le dibenzyl-diéthoxy-titane est sous forme dimère en solution benzénique*. Il en est de même à l'état cristallin; l'analyse par diffraction de rayons X précise que le nombre de coordination du titane est de cinq**:



La forme monomère correspondante serait caractérisée par un atome de titane portant deux groupes fortement électronégatifs qui, à notre avis, entraînent un défaut électronique plus marqué du centre métallique, permettant alors un nombre de coordination de six avec deux molécules d'éther. Une telle forme a d'ailleurs été observée par THIELE & SCHAEFER [63].



* déterminé par cryoscopie

** analyse effectuée par STOECKLI-EVANS [62](cf. partie expérimentale).

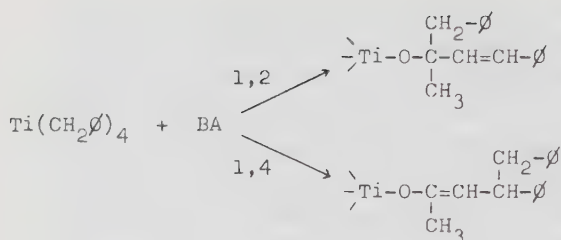
Comme dans le cas des organomagnésiens, la forme monomère renferme donc davantage de centres durs que la forme dimère. Nous sommes d'avis que cette hypothèse permet d'expliquer les résultats obtenus avec le dibenzyl-diéthoxy-titane et le dibenzyl-di-t-butoxy-titane qui entraînent chacun une diminution du produit 1,4 lors de l'addition inverse. Les abaisséments sont respectivement les suivants: de 74% (essai 16) à 64% (essai 17) et de 85% (essai 18) à 77% (essai 19).

6.3. Remarques

A propos de l'interprétation de nos résultats, il nous paraît utile de faire encore les remarques suivantes :

Le changement de métal opéré en passant du dibenzyl-magnésium au tétrabenzyltitane a été effectué dans l'optique d'une modification du nombre de ligands. La différence de dureté entre ces deux métaux n'est certainement pas très marquée. Quoiqu'il en soit, une comparaison de réactivité entre ces deux molécules ne se justifie pas, puisqu'il y a changement de deux paramètres. Seule la confrontation de métaux d'égale valence serait possible.

Par l'engagement successif d'équivalents croissants de benzylidène-acétone (essais 6, 8 à 10), nous avons l'ambition de mettre en évidence la modification du caractère de dureté du centre métallique qui doit nécessairement se produire au prorata de la consommation des restes benzyles. En effet, il y a progressivement création de liaisons titane-oxygène avec des restes secondaires ou tertiaires.



En réalité, selon nos résultats, la quantité de produit 1,4 formé est indépendante de cette modification progressive qui a lieu autour du métal. Ce fait doit être mis en parallèle avec les conclusions ressortant de l'étude du dibenzyl-di-t-butoxy-titane (essai 18). Rappelons, à ce propos que nous n'observons aucun effet de durcissement du centre métallique en substituant deux restes benzyles par deux restes t-butoxy.

7. CONCLUSIONS

En conclusions, tous nos résultats trouvent une justification selon le principe de PEARSON. Toutefois, nous avons dû faire intervenir certains facteurs nouveaux tels que l'association moléculaire, la coordination avec le solvant. Certes, nos hypothèses mériteraient encore de trouver confirmation par l'apport d'autres résultats expérimentaux, en particulier avec d'autres modèles. Néanmoins, à la lumière de nos connaissances actuelles, nous sommes d'avis que le principe de PEARSON trouve dans les exemples avec lesquels nous avons été confrontés, une application heureuse.

DEUXIEME PARTIE

REACTIONS DIVERSES DU TETRABENZYLITANE

8. A PROPOS DE LA REACTIVITE DU TETRABENZYLITANE

La réactivité du tétrabenzyltitane a été étudiée systématiquement par CAUSSE, TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [4]. Ces auteurs avaient relevé notamment que la consommation totale des restes organiques était de 50% face à l'acétone, résultat à mettre en parallèle avec le cas du diorgano-magnésien correspondant qui ne présente qu'un reste actif lors de l'addition 1,2 [41]. En revanche, avec ce réactif, lorsque l'addition 1,4 peut se manifester, la réaction est complète. L'expérience nous indique qu'il en est de même avec le tétrabenzyltitane, dont les quatre restes ont été mis à contribution lors de la réaction avec la benzylidène-acétone.

CAUSSE & COLL. ont postulé que dans le cas de l'organotitanique, le dialcoxytitane formé après réaction de deux équivalents d'acétone était inactif, en raison d'une structure dimère probable. Par analogie, ils ont montré que le dibenzyl-diméthoxy-titane était pratiquement inerte vis-à-vis de l'acétone. Nous avons pu vérifier ce résultat avec le dibenzyl-diéthoxy-titane dont la structure dimère a été reconnue [3][62], tout en constatant que celui-ci réagissait quantitativement avec la benzylidène-acétone.

8.1. Considérations théoriques

En regard des considérations ci-dessus, il est certain que la structure de la cétone opposée à notre organométallique doit être incriminée.

Dans tous les mécanismes proposés dans le cas des organométalliques, on présuppose une coordination de l'oxygène carbonylé au métal. Cette étape dépendra tout d'abord de la basicité de l'oxygène et de l'encombrement stérique. Nous verrons plus loin (Cf. § 8.2.) que ce dernier facteur ne semble pas devoir jouer le rôle prépondérant.

La basicité de la fonction carbonyle résultera de sa plus ou moins grande polarisation :

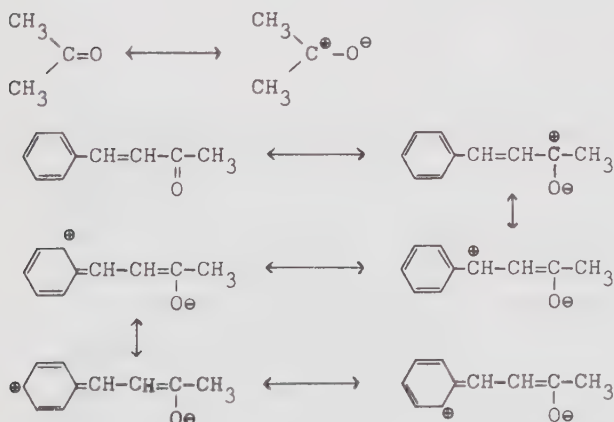


Celle-ci pourra être mesurée éventuellement par la détermination du moment de dipôle, ou mieux par la valeur de la vibration fondamentale dans l'infrarouge.

Pour l'acétone et la benzylidène-acétone, nous avons les valeurs suivantes :

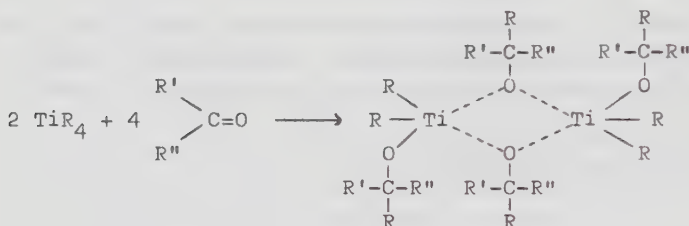
	μ [D] [64]	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ [cm ⁻¹]
acétone	2,83	1712
benzylidène-acétone	3,31	1675

Les formes limites de résonance rendent compte de cette différence de polarité :



La coordination dépendra également du caractère "acide de Lewis" du métal, caractère pouvant se modifier en cours de réaction.

Le tétrabenzyltitane peut, semble-t-il, aisément coordonner le composé carbonylé pour conduire au produit disubstitué, lequel doit être dimère



Le caractère acide du métal, dans ce dérivé est diminué; il faut donc une base relativement forte pour obtenir une coordination aboutissant à une réaction subséquente. Dans le cas qui nous occupe, la benzylidène-acétone serait à même de remplir ces conditions.

8.2. Preuves expérimentales

Dans le dessein d'étayer les hypothèses ci-dessus, nous avons étudié la réactivité de l'oxyde de mésityle dont la conjugaison est moindre que celle de la benzylidène-acétone. Par ailleurs, en vue de tenir compte du facteur stérique, nous avons pris en considération la benzylidène-acétophénone.

Pratiquement, nous avons fait réagir un excès de composé carbonylé avec le tétrabenzyltitane dans l'éther, en addition directe, à -20°C . L'addition achevée, le milieu réactionnel a été chauffé à reflux pendant deux heures, puis hydrolysé. L'analyse a porté sur la détermination quantitative du toluène formé. Tous les résultats enregistrés figurent dans le tableau 6.

Tableau 6.

Détermination du nombre de R mis à contribution lors de la réactivité du tétrabenzyltitane.

essai	nom	formule	μ [D] [64]	$\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	R consommés
23	acétone	CH_3COCH_3	2,83	1712	2
24	oxyde de mésityle	$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$	2,80	1683	3
11	benzylidène-acétone	$C_6H_5CH=CHCOCH_3$	3,31	1675	4
25	benzylidène-acétophénone	$C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$	3,02	1662	4

Le cas de l'oxyde de mésityle est révélateur puisque sa réactivité face au tétrabenzyltitane se situe entre celle de l'acétone et celle de la benzylidène-acétone comme l'indiquent les valeurs de $\nu_{C=O}$.

Le facteur stérique ne paraît pas devoir jouer le rôle essentiel dans les exemples choisis.

Bien entendu, ces hypothèses mériteraient une étude expérimentale plus approfondie.

9. DECOMPOSITION DU TETRABENZYLITITANE

Il est connu que les composés organométalliques du titane possèdent une stabilité thermique particulièrement faible. Bien que la décomposition se manifeste par la formation de produits de réduction du titane, il n'en demeure pas moins qu'on a encore jamais proposé un mécanisme valable. Il semble y avoir fréquemment un mélange de phénomène radicalaire et de scission hétérolytique. Nous relevons tout particulièrement l'étude de TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [65] qui ont procédé à des essais de stabilité de composés binaires du titane IV, du type TiR_4 . Dans le même esprit que ces auteurs et en prenant pour base similaire les essais de décomposition du tétrabenzyltitane effectués par ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [3], nous avons voulu comparer la stabilité de ce réactif dans les deux solvants que nous avons l'habitude d'utiliser, à savoir, l'éther et le pentane.

9.1. Formation du μ -oxo-bis (tribenzyltitane) [μ -oxo-BTBT]

Dans le dessein de mettre en évidence une décomposition notable du tétrabenzyltitane, nous avons soumis des solutions de ce composé à un violent reflux dans le pentane ou dans l'éther, pendant 36 à 50 heures, sous atmosphère d'azote. Ces solutions ont été successivement préparées en milieu pentanique par la méthode de JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & PORRET [51] et en milieu éthéré par celle de BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLARMOD [66] (essais 26 et 27,28). Après le traitement thermique et l'hydrolyse des solutions, nous avons déterminé l'importance de la décomposition par l'analyse des ions Ti III et Ti IV. Si les résultats ne nous ont montré qu'un faible taux de décomposition, nous avons en revanche relevé un phénomène secondaire particulièrement frappant.

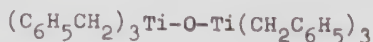
Après quelques heures de reflux, la solution étherée a commencé à livrer des cristaux oranges foncé à rouges qui se déposaient sur les parois du ballon au dessus du niveau du liquide, à la suite de l'éclatement des bulles provoquées par l'ébullition. A la fin de l'expérience, les cristaux de forme carrée à rectangulaire ont atteint une grandeur allant d'environ 0,5 à 4mm.

Nous avons émis l'hypothèse qu'il s'agissait d'une forme cristalline particulière de tétrabenzyltitane éventuellement avec des molécules d'éther coordonnées et par conséquent stabilisé. Cette impression était justifiée par le fait que ce composé avait été obtenu dans l'éther et dans des conditions très différentes de celles de ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [3].

D'autre part, l'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire effectué sur ces cristaux ne nous permettait pas d'infirmer cette hypothèse.

L'étude préliminaire par diffraction de rayons X nous a rapidement montré que le composé était différent du tétrabenzyltitane cristallisé dont la structure a été élucidée à température ambiante par BASSI, ALLEGRA, SCORDAMAGLIA & CHIOCCOLA [59], ou à -40°C par DAVIES, JARVIS & KILBOURN [67].

L'étude poussée de structure par diffraction de rayons X entreprise par STOECKLI-EVANS [9] a démontré qu'il s'agissait d'un composé totalement inconnu et inattendu, le μ -oxo-bis(tribenzyltitane).



Il s'agissait du premier composé réunissant les particularités d'un atome de titane tétraédrique avec des liaisons organiques du type σ et un pont oxygène situé au centre de symétrie de la molécule.

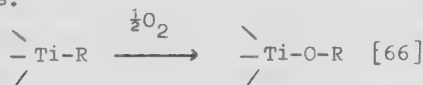
Le μ -oxo-BTBT a été obtenu uniquement à partir de la solution étherée de tétrabenzyltitane; nous n'avons pas pu l'obtenir à partir de la solution pentanique. Mentionnons encore que le mode de préparation du tétrabenzyltitane joue un rôle sur la pureté du μ -oxo-BTBT obtenu ultérieurement. En effet, si celui-ci provient de la méthode mettant en jeu l'organomagnésien mixte, il peut contenir de l'halogénure de magnésium. En revanche, le tétrabenzyltitane préparé par la méthode apolaire et traité en solution étherée conduit à un dérivé μ -oxo-BTBT pur (essai 29).

Nous avons pu constater que la concentration de la solution étherée de tétrabenzyltitane de départ avait une incidence quant au succès de la cristallisation du μ -oxo-BTBT, celle-ci ne s'est pas produite systématiquement lors de tous nos essais. Relevons enfin que la quantité de μ -oxo-BTBT que nous avons pu isoler est faible, entre 500 et 1000 mg à partir de 10 millimoles de tétrabenzyltitane, et cela malgré de nombreux essais. Par ailleurs, il ne nous a jamais été possible de l'isoler par évaporation de la solution étherée et recristallisation du résidu.

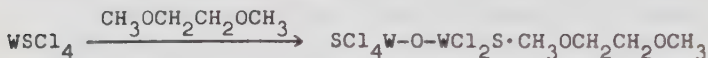
9.2. Considérations théoriques

La formation du μ -oxo-BTBT implique la participation d'un atome d'oxygène dont la provenance peut faire l'objet de diverses hypothèses.

Tout d'abord, il est logique d'envisager l'intervention d'une trace d'air atmosphérique, hypothèse qui n'est guère séduisante, puisque l'on sait que l'oxygène s'insère dans la liaison titane carbone pour former des composés alcoxy ou arylalcoxy-titane plus stables.



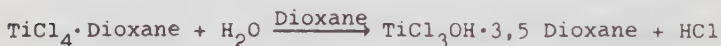
La participation de l'éther nous paraît en revanche plus vraisemblable à la lumière des travaux de BRITNELL, DREW, FOWLES & RICE [68] qui observent la formation d'un composé μ -oxo du tungstène impliquant l'abstraction d'un oxygène.



Mentionnons que la rupture au niveau du diéthyléther a déjà été observée par THIELE & SCHAEFER [63] dans le cas du tribenzyltitane.

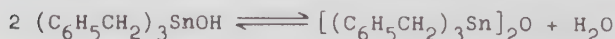


Cette participation de l'éther pourrait se faire déjà au niveau de la synthèse du tétrabenzyltitane, à l'image de l'observation faite par FELTZ [69].



Le μ -oxo-bis (trichlorotitane) pourrait donc en présence du magnésien conduire au μ -oxo-BTBT.

La participation de l'eau a également été envisagée par BAEHR & ZOCHÉ [70]. Ces auteurs ont en effet isolé le μ -oxo-bistribenzylétain en milieu alcalin selon le schéma suivant.



Bien entendu, ces hypothèses n'expliquent pas le fait que le μ -oxo-BTBT ne soit formé qu'après un chauffage prolongé dans l'éther seulement et pas dans le pentane.

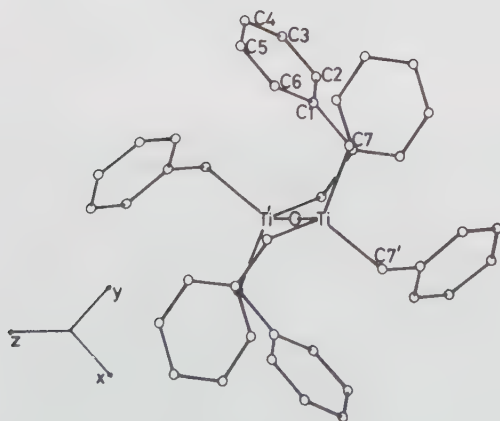
En résumé, nous devons préciser qu'à la lumière de nos connaissances actuelles, il est prématuré d'être plus engagés dans toutes ces hypothèses.

9.3. Caractéristiques du μ -oxo-bis (tribenzyltitane)

Dans ce chapitre nous énumérons les principales caractéristiques du composé, déterminées par nos soins ou par l'analyse aux rayons X selon STOECKLI-EVANS [9].

Comme le montre la structure schématique ci-dessous, la molécule est symétrique par rapport à l'atome d'oxygène et les groupes benzyles se rabattent sur ce centre à la "façon d'un parapluie". Cette particularité est attribuée à la proximité des autres molécules dans le cristal; mais il n'est pas impossible que cette géométrie soit différente en solution où la tension est plus faible.

Structure schématique du μ -oxo-BTBT

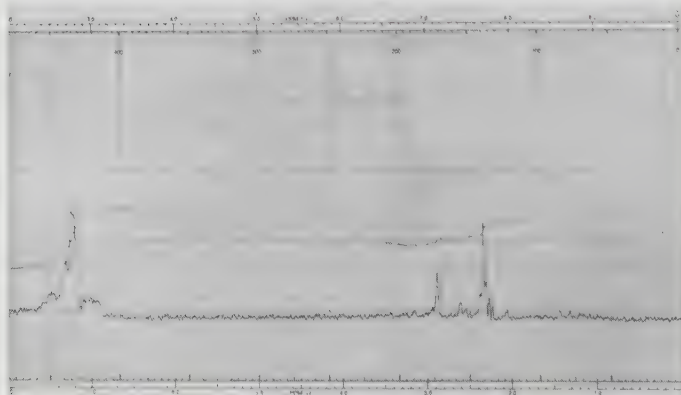


Il est difficile de donner une valeur précise du point de fusion, car il est fort vraisemblable que le produit se décompose avant ce point de transition. Nous avons en effet observé une lente transformation de la surface des cristaux à partir de 80°C. D'orange foncé, ils évoluent vers un aspect métallique qui semble achevé vers 130°C; simultanément il se produit, dans le haut du tube, une condensation de gouttelettes. Puis à 145°C, nous avons noté une fusion du résidu qui était à ce moment-là pratiquement tout noir.

Par ailleurs, en ce qui concerne la stabilité du μ -oxo-BTBT, nous avons remarqué qu'une conservation des cristaux à température ambiante et sous azote pouvait se poursuivre au delà d'une année, puisqu'après un tel laps de temps, un contrôle de la structure aux rayons X n'a montré aucune altération.

Nous avons en outre procédé à l'enregistrement du spectre RMN qui est reproduit ci-dessous et qui peut être directement comparé avec le spectre correspondant du tétrabenzyltitane décrit par TABACCHI & JACOT-GUILLARMOD [60].

Spectre RMN du μ -oxo-BTBT
(enregistré à 37°C dans le d_8 -Toluène)



- 1 singulet à 2,32 PPM attribué aux méthylènes des groupes benzyles du composé.
- 1 singulet à 2,88 PPM provenant de traces de dibenzyle.
- 1 multiplet centré à 7,22 PPM comprenant tous les protons aromatiques.

Enfin nous énumérons quelques données cristallines du μ -oxo-BTBT qui appartient au groupe spatial $R\bar{3}$, de système rhomboédrique.

Tableau 7.

Distances (en Å)

Ti-O	: 1,80
Ti-C (moyenne)	: 2,08
Ti...C _{β}	: 2,98

Angles (en °)

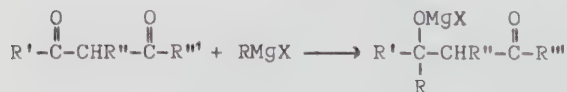
Ti-O-Ti	: 180,0
O-Ti-C	: 113,0
C-Ti-C	: 105,7
Ti-CH ₂ -C	: 113,4

10. REACTION DU TETRABENZYLITITANE AVEC L'ACÉTYLACETONE

Les complexes métalliques avec l'acétylacétone ont fait l'objet de nombreux travaux, car ce ligand bidenté donne facilement lieu à la formation de composés stables. Ces derniers exigent toutefois la présence de liaisons non réactives entre le métal et les autres ligands. Si par contre, le composé organométallique de départ contient des liaisons σ métal-carbone, outre la complexation, il se produit aussi une addition classique 1,2 sur la fonction cétone. La formation du complexe est toujours accompagnée d'une alcoololyse due à la forme énol qui, pour l'acétylacétone, dépasse 80% de l'équilibre.

10.1. Analogie avec le chlorure de benzylmagnésium

Une étude de l'action de réactifs de Grignard sur des β -cétoesters a été récemment publiée par CASTELLI & CANONNE [71]. Dans le cadre de leur travail, ces auteurs ont également procédé à l'examen détaillé de la réaction entre le chlorure de benzylmagnésium et la 1-phényl-2,4-pentanedione dont le schéma est donné dans les tableaux 8 et 9. Outre la mono- et la double addition sur cette 1,3-dicétone, ils ont montré qu'une réaction de coupure se produisait à près de 25%. Ce dernier phénomène, déjà remarqué par KOHLER & ERICKSON [72], est attribué à une rétroaldolisation de l'alcoolate de magnésium provenant de la monoaddition.



Relevons toutefois que lors de la réaction entre le iodure de méthylmagnésium et l'acétylacétone, KOHLER & COLL. n'ont pas observé un tel clivage.

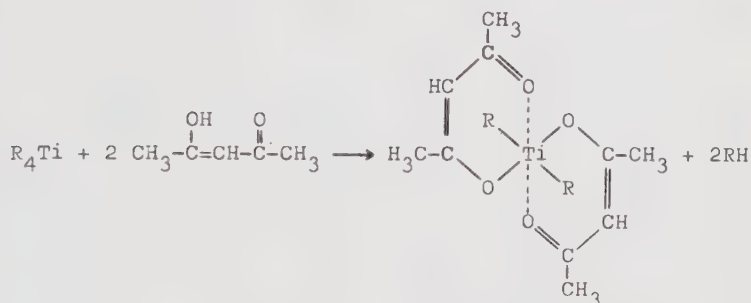
Tableau 8.

Bilan de l'action de la 1-phényl-2,4-pentanedione sur le chlorure de benzylmagnésium, rendement des produits formés.

No	Produits formés	Rendement [%]	Type de réaction
2b	phénylacétone	16-18	coupure
4b	2-benzyl-2,4-dihydroxy-1,5-diphényl-4-méthyl-pentane	7	double addition
11b	1,5-diphényl-4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone	40	mono-addition
12b	1,3-diphényl-acétone	8-10	coupure
13b	4-benzyl-4-hydroxy-5-phényl-2-pentanone	25	mono-addition

10.2. Cas du tétrabenzyltitane

Dans le dessein de favoriser la formation d'un éventuel complexe, nous avons engagé nos deux réactifs antagonistes en addition inverse à -20°C , à savoir 1 équivalent de titane IV sur 2 équivalents d'acétyl-
cétone.



Ce type d'addition favorise certainement la participation de la forme énol de notre cétone, présente à 75-80%.

Notre étude a porté sur une analyse qualitative des produits formés après hydrolyse du mélange réactionnel. A cet effet, nous avons utilisé la chromatographie de partage gaz-liquide couplée avec la spectrographie de masse. Une estimation quantitative a été donnée par comparaison des aires des pics avec le dibenzyle comme étalon. (voir tableau 10.)

Au vu des résultats du tableau 10, nous avons imaginé la formation des produits (1) à (4) d'une façon théorique et en tenant compte des observations relevées avec les organomagnésiens (Cf § 10.1.). Les différentes réactions possibles figurent dans le tableau 11.

Tableau 10.

Produits formés lors de l'action de tétrabenzyltitane sur l'acétylacétone 1)

Nom	Formule	Identification 2)	Quantité (estimée en mM)
Phényl-acétone	$\phi\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$	(1) sûre	2
3-méthyl-4-phényl-3-pentène-2-one	$\phi\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-C(=O)-CH}_3$	(2) sûre	1
3-méthyl-1,4-diphényl-propène	$\phi\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-}\phi$	(3) sûre	6 - 7
4-hydroxy-4-méthyl-5-phényl-2-pentanone	$\phi\text{-CH}_2\text{-C(OH)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$	(4) probable	<1
Alcool benzylique 3)	$\phi\text{CH}_2\text{OH}$	sûre	0,1
Benzaldéhyde 3)	ϕCHO	sûre	1

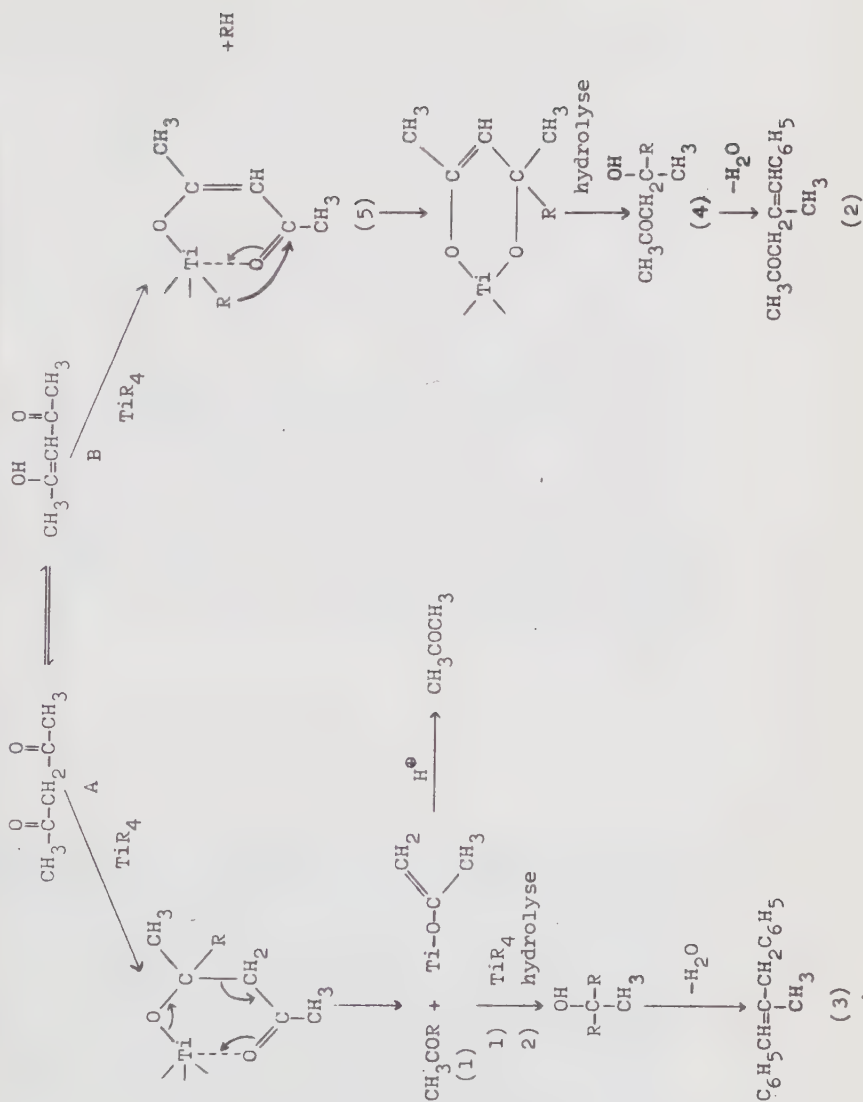
1) Engagé: 15,5 mM de TiBz₄ et 31 mM acétylacétone.

2) L'identification n'étant basée que sur la SM, il est difficile d'avoir une certitude quant à la structure des produits.

3) Ces produits proviennent certainement de l'oxydation de liaisons Ti-benzyle, suite à de nombreuses manipulations avant l'hydrolyse.

Tableau 11.

Schéma de l'action du tétrabenzyltitan sur l'acétylacétone (R=benzyle).



Bien que la réactivité des deux réactifs engagés soit grande, la masse des produits formés est faible. Nous attribuons ce fait à une alcoolyse du tétrabenzyltitane par l'énol, selon la voie B. Le complexe (5) paraît donc devoir être formé; toutefois, l'évolution de celui-ci en produits (2) et (4) par addition 1,2 serait limitée.

Selon la voie A, nous admettons une addition 1,2 suivie d'un transfert électronique concerté ou une rétroaldolisation interne [72], mécanismes qui mènent au clivage d'une liaison C-C.

Ce mécanisme permet d'expliquer la présence de la cétone (1) ainsi que l'hydrocarbure (3) lequel est obtenu en quantités relativement importantes. Celui-ci provient donc d'une réaction subséquente de la cétone 1 avec le tétrabenzyltitane, réaction suivie d'une **dés-hydratation** de l'alcool tertiaire formé. Ce type de réaction n'avait pas encore été signalé avec les organomagnésiens.*

* Relevons de plus que la comparaison avec les organomagnésiens (Cf. § 10.1.) s'arrête au niveau des mécanismes, car il subsiste de profondes différences d'avec notre réaction. CASTELLI & CANONNE [71] ont en effet engagé une β -dicétone non symétrique, ce qui double pratiquement la variété des produits formés. Ils ont en outre engagé leurs réactifs en addition directe (cétone sur Grignard), ce qui modifie fondamentalement le caractère de la réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE

11. METHODES D'ANALYSES ET PRODUITS DE DEPART

11.1. Analyse quantitative par chromatographie en phase gazeuse

Nous savons que cette méthode permet d'identifier une substance par son temps de rétention. De plus, la surface du pic obtenu étant proportionnelle à la quantité de substance injectée, il est par conséquent possible d'effectuer une analyse quantitative par mesure de la surface à l'aide d'un intégrateur. Dans le cas de pics étroits, la simple mesure de la hauteur donne une très bonne approximation. Toutefois, pour rendre l'analyse indépendante du volume injecté, dont la précision ne peut être assurée, nous devons avoir recours à la méthode de l'étalon interne.

Cette technique consiste à baser la mesure sur une substance témoin introduite en quantité connue dans le mélange à analyser. Pour garantir son efficacité de comparaison, le témoin doit avoir une structure s'apparentant le plus possible à la substance à doser; et il doit néanmoins fournir un pic parfaitement séparé des autres sur le chromatogramme. Après avoir fixé les conditions de séparation, la mise au point de la méthode requiert la préparation de plusieurs solutions contenant des quantités connues du témoin et de la substance à analyser. Les concentrations de ces solutions doivent être du même ordre de grandeur que celles des échantillons qui seront analysés par la suite. Une droite d'étalonnage est établie en reportant le rapport des poids (substance/témoin) en fonction du rapport des mesures des pics (substance/témoin).

Pour analyser quantitativement une substance en solution, il suffit d'y ajouter une quantité connue de témoin. Après plusieurs injections, dont on prend la moyenne, on détermine sur le chromatogramme le rapport des pics obtenus et on en déduit le rapport des poids donné par la droite d'étalonnage.

Nos analyses ont été effectuées sur les types d'appareils suivants:

- PERKIN-ELMER, modèle F-20 avec enregistreur HITACHI-PERKIN-ELMER 159.
 - PERKIN-ELMER, modèle 900 avec enregistreur PERKIN-ELMER 56 et intégrateur INFOTRONIC CRS-208.
 - PERKIN-ELMER, modèle F-7 avec enregistreur SARGENT S.R.
- Les conditions de séparation sont les suivantes:

Groupe I

Appareil	: F-20
Substances	: toluène, butylmercaptan
Témoin	: p-xylène
Colonne	: polyéthylèneglycol 15% sur célite longueur 2m, $\varnothing$ 1,7mm
Détecteur	: ionisation de flamme
Température colonne	: 110°C
Température injection	: 140°C
Débit d'azote	: 25ml/min
Débit du détecteur	: 20ml/min hydrogène 330ml/min air
Temps de rétention	: butylmercaptan 1'15" toluène 1'45" p-xylène 2'40"

Remarque: L'analyse est effectuée dans un mélange constitué d'un volume d'acide sulfurique 5% pour 2 volumes de pentane ou d'éther.

Groupe II

Appareil	: F-20
Substance	: toluène
Témoin	: mésitylène
Colonne	: polyéthylèneglycol 15% sur célite longueur 2m, $\varnothing$ 1,7mm
Détecteur	: ionisation de flamme
Température colonne	: 140°C
Température injection	: 155°C

Débit azote : 27ml/min
 Débit du détecteur : 20ml/min hydrogène
 330ml/min air
 Temps de rétention : toluène 1'20"
 mésitylène 2'30"

Groupe III

Appareil : F-20
 Substances : cyclohexane, cyclohexène
 Témoin : nonane
 Colonne : polyéthylèneglycol 15% sur célite
 longueur 2m, $\varnothing$ 1,7mm
 Détecteur : ionisation de flamme
 Température colonne : 65°C
 Température injection : 190°C
 Débit d'azote : 26ml/min
 Débit détecteur : 20ml/min hydrogène
 330ml/min air
 Temps de rétention : cyclohexane 1'06"
 cyclohexène 1'36"
 nonane 2'36"

Remarque: L'analyse est effectuée dans un mélange constitué d'un volume d'acide sulfurique 5% pour 2 volumes de pentane ou d'éther.

Groupe IV

Appareil : F-20
 Substance : dibutylamine
 Témoin : p-isopropyl-toluène
 Colonne : graisse de silicone DC 15%
 sur célite
 longueur 2m, $\varnothing$ 1,7mm
 Détecteur : ionisation de flamme
 Température colonne : 150°C
 Température injection : 240°C

Débit d'azote : 20ml/min
 Débit détecteur : 20ml/min hydrogène
 330ml/min air
 Temps de rétention : dibutylamine 2'20"
 p-isopropyl-toluène 3'10"

Groupe V

Appareil : F-20
 Substances : dibenzyle, benzyldène-acétone,
 benzyl-diméthyl-carbinol
 Témoin : benzophénone
 Colonne : graisse de silicone DC 15%
 sur célite
 longueur 2m, Ø 1,7mm
 Détecteur : ionisation de flamme
 Température colonne : 220°C
 Température injection : 330°C
 Débit d'azote : 26ml/min
 Débit détecteur : 20ml/min hydrogène
 330ml/min air
 Temps de rétention : carbinol 1'30"
 benzyldène-acétone 2'15"
 dibenzyle 3'40"
 benzophénone 4'50"

Groupe VI

Appareil : F-7
 Substances : cyclohexanol, dicyclohexyle
 Témoin : acétophénone
 Colonne : Carbowax 20 M 5% sur chromosorb G
 longueur 2m, Ø 4,65mm
 Détecteur : catharomètre
 Température colonne : 165°C
 Température injection : 250°C
 Température détecteur : 250°C

Débit d'hélium	: 80ml/min
Temps de rétention	: cyclohexanol 1'12"
	dicyclohexyle 1'40"
	acétophénone 3'00"

Groupe VII

Appareil	: F-7
Substance	: benzène
Témoin	: mésitylène
Colonne	: polyéthylèneglycol 15% sur célite longueur 2m, $\varnothing$ 4,65mm
Détecteur	: catharomètre
Température colonne	: 120°C
Température injection	: 240°C
Température détecteur	: 240°C
Débit d'hélium	: 80ml/min
Temps de rétention	: benzène 1'20"
	mésitylène 4'26"

Groupe VIII

Appareil	: F-7
Substance	: diphényle
Témoin	: benzophénone ou dibenzyle
Colonne	: graisse de silicone DC 15% sur célite longueur 2m, $\varnothing$ 4,65mm
Détecteur	: catharomètre
Température colonne	: 220°C
Température injection	: 260°C
Température détecteur	: 260°C
Débit d'hélium	: 80ml/min
Temps de rétention	: diphényle 2'12"
	dibenzyle 3'15"
	benzophénone 4'20"

Groupe IX

Appareil	: F-20
Substance	: alcool benzylique
Témoin	: acétophénone
Colonne	: Carbowax 20 M 5% sur chromosorb G longueur 2m, $\varnothing$ 1,7mm
Détecteur	: ionisation de flamme
Température colonne	: 200°C
Température injection	: 245°C
Débit d'azote	: 27ml/min
Débit détecteur	: 20ml/min hydrogène 330ml/min air
Temps de rétention	: acétophénone 1'50" alcool benzylique 2'50" dibenzyle 5'40"

Groupe X

Appareil	: F-20
Substance	: phénol
Témoin	: acétophénone
Colonne	: Carbowax 20 M 5% sur chromosorb G longueur 2m, $\varnothing$ 1,7mm
Détecteur	: ionisation de flamme
Température colonne	: 230°C
Température injection	: 330°C
Débit d'azote	: 27ml/min
Débit détecteur	: 20ml/min hydrogène 330ml/min air
Temps de rétention	: acétophénone 1'20" phénol 2'15"

Groupe XI

Appareil	: 900	C_6H_5
Substances	: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_3$	
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHC}_6\text{H}_5$
Témoin	: cyclohexyl-diphényl-carbinol	
Colonne	: Carbowax 20 M 3% sur chromosorb G	
	longueur 2m, $\varnothing$ 2mm	
Détecteur	: ionisation de flamme	
Température colonne	: 230°C	
Température injection	: 330°C	
Température tubulure	: 330°C	
Débit d'azote	: 16ml/min	
Temps de rétention	: cétone 3'10"	
	alcène 5'10"	
	carbinol 7'30"	

Remarque: Les deux substances ont été isolées à l'aide de la chromatographie gazeuse préparative sur F-21 dans les conditions suivantes:

Colonne: Carbowax 20 M 5% sur chromosorb G
longueur 1,8m, $\varnothing$ 4,65mm

Température injection, colonne et tubulure :
230°C

Débit d'azote: 50ml/min

Temps de rétention: cétone 24'
alcène 41'

Sauf mention spéciale, toutes les substances ont été analysées en solution étherée ou pentanique. Pour certaines, nous disposons de deux droites d'étalonnage dans des conditions différentes. Cela est utile pour comparer des résultats ou lorsque deux substances sont mal séparées dans un seul mélange. Précisons en outre que les différents groupes donnés ci-dessus n'ont qu'une valeur indicative et que nous avons renoncé à

donner les droites d'étalonnage correspondantes, celles-ci étant soumises à de légères variations au cours du temps. Il est en effet nécessaire de contrôler périodiquement leur validité, car le vieillissement des colonnes peut entraîner des modifications sensibles.

11.2. Dosage du ion Ti^{4+} par spectrophotométrie visible

La détermination quantitative du Ti^{4+} est décrite par TREADWELL [73]. Ce ion forme, avec l'eau oxygénée, un complexe jaune qui présente un maximum d'absorbtion à 405nm.

Appareils : Spectrophotomètre UV et visible UNICAM SP 800, PERKIN-ELMER 402 ou DIGITANA Spectronic 88.

Solution I : Un échantillon de 320,5mg de $TiCl_4 \cdot 2py$ fraîchement préparé est dissout dans 50ml d'eau contenant 2ml d'acide sulfurique concentré. Le volume est ensuite amené à 100ml avec de l'acide sulfurique 4 N.

Solution II : A 970ml d'eau, on ajoute 20ml d'acide sulfurique concentré et 10ml d'eau oxygénée à 30% (V/V).

Des dilutions décroissantes de I sont effectuées à l'aide de II et la valeur de l'absorbtion de chacune de ces solutions est mise en relation avec sa concentration en Ti^{4+} exprimée en ion-mg/l. On obtient une droite passant par l'origine dont la pente est de 0,765.

Relevons qu'un excès d'acide sulfurique ou d'eau oxygénée n'influence pas cette analyse. En revanche, la présence des ions Ti^{3+} fausse les résultats. Ces ions

doivent donc être préalablement oxydés à l'aide d'acide nitrique. Signalons, en outre, que le complexe du Ti^{4+} avec l'eau oxygénée est stable et que la valeur de la densité optique n'évolue pas avec le temps.

11.3. Dosage du ion Ti^{3+} par oxydimétrie

L'analyse quantitative du Ti^{3+} est effectuée par titration oxydimétrique manuelle à l'aide d'une solution aqueuse de Fe^{3+} et en présence de ions thiocyanate qui signalent l'excès de titrant par formation d'un complexe rouge.

Les ions Ti^{3+} s'oxydent à l'air; mais cette réaction est lente à froid en solution acide. Il n'est donc pas nécessaire de travailler sous atmosphère inerte; il suffit d'opérer rapidement.

Une solution ferrique 0,1 N est préparée comme suit: On dissout 27,03g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 250ml d'eau et 25ml d'acide chlorhydrique concentré. Le volume est amené à 1 litre. Le titre exact de cette solution est déterminé par complexométrie selon la méthode décrite par SCHWARZENBACH & WILLI [74].

La concentration en Ti^{3+} étant généralement très faible, il est souvent nécessaire d'utiliser une solution ferrique 0,01 N préparée par dilution de la précédente.

11.4. Dosage du ion Mg^{2+} par complexométrie [75]

BIEDERMANN & SCHWARZENBACH [76] ont décrit en détail la marche analytique à suivre pour doser le Mg^{2+} . Toutefois, cette méthode d'analyse n'est applicable qu'en absence de certains cations, et en particulier du Ti^{4+} . Comme nos solutions aqueuses contenaient parfois Mg^{2+} , Ti^{3+} et Ti^{4+} simultanément, il était indispensable d'oxyder les ions Ti^{3+} en Ti^{4+} par

l'acide nitrique, puis de précipiter ces derniers quantitativement. Cette dernière opération a été effectuée avec succès par un traitement à l'acétate d'ammonium à $\text{pH}=6$. Le Mg^{2+} reste en solution et n'est pas absorbé sur le précipité. Après filtration, la solution peut être titrée avec le Complexon III, en utilisant le noir Eriochrome T comme indicateur. Les détails de cette méthode sont donnés par MILES, MESIMER & ATKIN [77].

Marche à suivre pour l'analyse

A un échantillon de 10ml contenant environ 1 ion-mg de Mg^{2+} , on ajoute 10ml d'eau, 10ml d'acide acétique et quelques gouttes d'acide nitrique concentré. On ajuste le pH de cette solution à 6,0 à l'aide d'ammoniaque concentré, puis on ajoute 10ml de tampon à $\text{pH}=6$. On chauffe à ébullition pendant quelques minutes, afin de compléter la précipitation du titane. On sépare le précipité par centrifugation puis filtration. On amène le filtrat à 100ml et on opère un prélèvement de 20ml. Le pH de cet échantillon est ajusté à 10,0 à l'aide d'ammoniaque concentré, puis de 10ml de solution tampon chlorure d'ammonium/ammoniaque. La titration est effectuée ensuite à l'aide d'une solution de Complexon III 0,05 M en présence de noir Eriochrome T. Le point d'équivalence est indiqué par un virage du rouge bordeaux au bleu. MILES & COLL. [77] précisent que la reproductibilité de cette méthode est de 1% pour des solutions contenant au moins 1% de Mg^{2+} par rapport au Ti^{4+} .

11.5. Dosage de la pyridine et du 2,2-dipyridyle par spectrophotométrie UV

Le cation pyridinium absorbe principalement à 256nm [78], ce qui permet de le doser en présence du complexe formé entre le Ti^{4+} et l'eau oxygénée. Les mesures sont effectuées avec les appareils mentionnés

dans le § 10.2. La solution I de $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ décrite dans ce paragraphe a été diluée judicieusement à l'aide d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Il est en effet nécessaire de maintenir le pH de la solution au dessous de 3,2. Sur la base des absorptions mesurées pour différentes concentrations en pyridine exprimées en mM/l, nous avons obtenu une relation linéaire de pente de 2,775.

De façon analogue, nous avons déterminé que le maximum d'absorption du 2,2'-bipyridyle se situe entre 300 et 305nm, en solution d'acide sulfurique à 5%. Nous avons donc établi une droite d'étalonnage en pesant un échantillon de référence. La relation entre la densité optique et la concentration exprimée en mM/l est caractérisée par une pente de 14,7.

11.6. Dosage des halogénures par potentiométrie

Appareillage: mV-mètre METROHM, modèle E 396 B
électrode d'argent combinée METROHM
EA 246.

Les ions halogénures ont été dosés au moyen d'une solution de nitrate d'argent 0,1 N, par mesure graphique.

11.7. Etudes spectrophotométriques RMN, IR et SM

Les spectres de résonnance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec un appareil VARIAN, modèle A 60 A dans les solvants suivants :

d_8 -toluène (produit MERCK)
 CDCl_3 (produit CIBA-GEIGY)

La préparation des échantillons (50mg dans 0,5ml de solvant) a été effectuée sous azote, dans un tube de Schlenk ou dans une boîte à gants, pour les substances sensibles à l'air et à l'humidité.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec un appareil PERKIN-ELMER, modèle 521, pour les solides en solution 1% dans CCl_4 ou pour des échantillons liquides, en film capillaire entre deux plaques de KBr.

Les spectres de masse ont été enregistrés à 75 eV avec un appareil HITACHI-PERKIN-ELMER RMU-6L couplé à un chromatographe en phase vapeur PERKIN-ELMER 990.

11.8. Solvants et produits de départ

Les solvants anhydres (éther, pentane et toluène) ont été purifiés selon les méthodes usuelles, puis distillés sur LiAlH_4 , sous atmosphère inerte avant l'emploi. Les produits de départ et les traitements de purification sont résumés dans le tableau 12.

Tableau 12.

Produits de départ utilisés

Produit	Qualité	Traitement
Mg	purum	-
TiCl_4	puriss	distillation sous N_2
acétone	puriss	distillation sur CaCl_2
acétylacétone	purum	distillation
benzylidène-acétone	purum	recristallisation ligroïne
benzylidène-acétophénone	purum	-
2,2'-bipyridyle	puriss	-
bromure de phényle	purum	distillation
t-butanol	purum	distillation selon [79]
butylmercaptan	purum	-
chlorure de benzyle	purum	distillation
chlorure de cyclohexyle	pract.	distillation
dibutylamine	puriss	-

Tableau 12. (suite)

diéthylamine	puriss	-
1,2-dihydroxybenzène	puriss	-
1,4-dioxane*	z.A.	-
éthanol*	z.A.	distillation sous N ₂
oxyde de mésityle	purum	distillation
phénol	purum	distillation
pyridine	purum	distillation sur KOH

Tous les produits sont fournis par Fluka AG Buchs, à l'exception de ceux marqués par * qui proviennent de Merck Darmstadt.

12. SYNTHESES DES REACTIFS ORGANOMETALLIQUES *

12.1. Préparation du chlorure de benzylmagnésium

Nous plaçons dans un ballon des tournures de magnésium que nous recouvrons avec de l'éther anhydre. A l'aide d'une ampoule à brome, nous ajoutons en léger défaut une solution étherée de chlorure de benzyle. La réaction s'amorce très rapidement sans adjonction de catalyseur. Nous réglons alors le débit d'introduction de façon à entretenir une ébullition régulière de l'éther (fig. 2 p. 122).

Après l'introduction complète du chlorure de benzyle, nous chauffons la solution d'organomagnésien à reflux sous agitation magnétique pendant 30 à 60 minutes. Après refroidissement, nous filtrons le magnésium n'ayant pas réagi (fig. 1 p. 122).

Le réactif de Grignard obtenu est analysé quantitativement par une prise d'aliquot dans laquelle on détermine la quantité de Mg^{2+} après hydrolyse.

12.2. Préparation du dibenzyl- et du diphenyl-magnésium

Au chlorure de benzylmagnésium brut obtenu après chauffage à reflux (Cf. § 12.1.) ou au bromure de phénylmagnésium préparé d'une manière analogue, nous ajoutons rapidement et sous forte agitation, une solution étherée de 1,4-dioxane. La précipitation de tous les halogénures est complète avec une mole de complexant par mole de réactif de Grignard. Nous laissons décanter la solution pendant quatre heures au minimum et nous filtrons le précipité formé (fig. 1 p. 122).

* Toutes les manipulations de synthèses et de réactions sont effectuées en vases clos préalablement purgés et remplis d'azote 99,99% CARBA séché sur P_2O_5 .

Etant donné la faible solubilité des diorganomagnésiens dans l'éther, il est souhaitable de provoquer la précipitation des halogénures dans des solutions assez diluées (entre 0,3 et 0,5 M) en réactif de Grignard. L'analyse quantitative peut être effectuée sur un aliquot comme dans le cas du chlorure de benzylmagnésium. Toutefois nous avons souvent observé une cristallisation du dibenzylmagnésium après la filtration, ce qui ne permettait plus d'utiliser la méthode de prélèvement ci-dessus. Afin de déterminer la quantité de magnésium en solution, nous avons alors procédé par différence en dosant Mg^{+2} dans le précipité des halogénures. Nous avons obtenu des solutions de dibenzyl- ou diphénylmagnésium exemptes d'halogènes et avec des rendements compris entre 30 et 35% par rapport au magnésium de départ.

12.3. Préparation du dicyclohexylmagnésium

Nous plaçons dans un ballon des tournures de magnésium avec quelques ml. d'éther anhydre. A l'aide d'une ampoule à brome nous ajoutons tout d'abord le dixième de la quantité requise de chlorure de cyclohexyle sans solvant et nous chauffons à ébullition d'éther jusqu'à ce que la réaction s'amorce. Le reste de l'halogénure dans de l'éther est ensuite ajouté de façon à entretenir une ébullition régulière de l'éther (fig. 2 p. 122).

Après l'introduction nous chauffons la solution d'organomagnésien à reflux, sous agitation magnétique, pendant 60 minutes. Après refroidissement de la solution, nous ajoutons de l'éther pour faciliter la précipitation avec le 1,4-dioxane et surtout pour rendre la filtration plus rapide. La solution de Grignard est ainsi diluée de 2,0 à 0,7 M. La précipitation de tous les halogénures est complète avec

1,01 mole de dioxane par mole de réactif de Grignard. Après une décantation pendant 12 heures, la solution est filtrée deux fois successivement avec un filtre en verre fritté de porosité G 3 (fig. 1 p. 122) et ensuite avec un disque en verre fritté plongeant de porosité G 4 (fig. 3 p. 122). Nous obtenons ainsi des solutions de dicyclohexylmagnésium avec des rendements d'environ 31% par rapport au magnésium de départ.

12.4. Préparation du tétrabenzyltitane

La méthode de synthèse que nous avons utilisée est décrite par JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & PORRET [51]. Elle consiste à opposer le TiCl_4 au dibenzylmagnésium en milieu apolaire, ce qui permet d'obtenir un réactif exempt d'halogénure.

Nous plaçons dans un ballon de 1000 ml., avec tubulure latérale, une solution étherée d'environ 100 mmoles de dibenzylmagnésium (Cf. § 12.2.) et nous évaporons l'éther sous vide ($30^\circ\text{C}/0,5$ Torr) pendant 2 à 3 heures. Nous ajoutons ensuite 200 ml. de pentane et 6 mmoles d'éther par mmole de TiCl_4 . A cette suspension agitée magnétiquement et refroidie à -20°C , la quantité nécessaire de TiCl_4 en solution dans 150 ml de pentane est additionnée goutte à goutte. Après 2h de réaction, nous transvasons (par siphonage) le mélange réactionnel dans un réacteur (fig. 4 p. 122) afin de procéder à la filtration à -20°C . La solution de tétrabenzyltitane ainsi obtenue peut être analysée, après hydrolyse d'un prélèvement selon les méthodes du chapitre 11. Il faut souligner que le dosage du toluène se fait avant la séparation des deux couches formées lors de l'hydrolyse, ceci afin d'éviter des pertes (Cf. § 11.1. groupe I).

12.5. Préparation du dibenzyl-diéthoxy-titane

La méthode que nous avons utilisée est inspirée de celle de ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [3] et consiste à ajouter une quantité stoechiométrique d'éthanol au tétrabenzyltitane préalablement titré. Les conditions expérimentales figurent dans le tableau 13.

Tableau 13.

Synthèse du dibenzyl-diéthoxy-titane par action de deux équivalents d'éthanol sur le tétrabenzyltitane. Analyses d'un aliquot.

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg.

Conditions expérimentales

mmoles de $(C_6H_5CH_2)_4Ti$	12,9
en sol. dans ml. pentane	450
+ mmoles de C_2H_5OH	25,8
en sol. dans ml. pentane	20
durée addition à 0°C (min.)	20
durée agitation à 0°C (min.)	170
volume ramené sous vide à (ml.)	50
filtration (fig. 3 p. 122) à -78°C, précipité orange séché sous vide à 0°C	
précipité repris dans ml. éther à 0°C	700
filtration (fig. 3 p. 122) à 0°C	
solution totale (g.)	512
poids de l'aliquot (g.)	39

Analyses

	Aliquot	Sol. rest. calc.
Ti ³⁺	0,08	1,01
Ti ⁴⁺	0,62	7,57
Toluène	1,48	18,20
Dibenzyle	0,48	5,81

Les résultats des analyses du tableau 13 amènent quelques commentaires. La présence de Ti^{3+} est expliquée par le fait qu'une décomposition se produit lors de l'hydrolyse de l'aliquot. La quantité de toluène correspond en effet à la somme $Ti^{3+} + Ti^{4+}$. En outre, le dibenzyle résulte d'une décomposition lors de la synthèse du tétrabenzyltitane et ce composé se retrouve à chaque stade ultérieur. Du fait de sa grande solubilité, il ne gêne toutefois en rien la cristallisation du dibenzyl-diéthoxy-titane.

En effet, après un repos de quelques jours à $-30^{\circ}C$, la solution restante livre de magnifiques cristaux rouges, qui sont isolés par filtration et conservés à température ambiante sous azote. Le vieillissement actuel de 12 mois ne laisse apparaître aucun signe de décomposition.

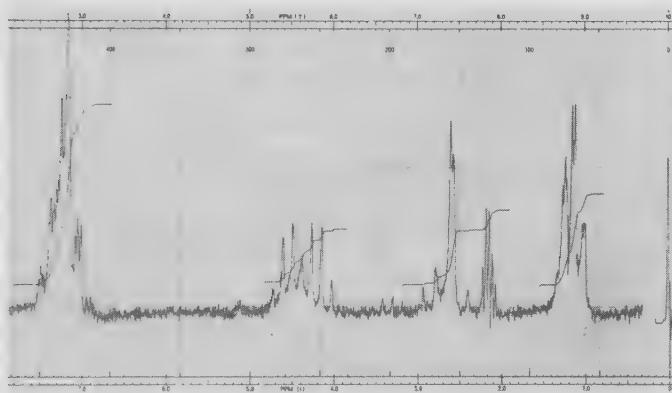
Le dibenzyl-diéthoxy-titane cristallin a été soumis à une analyse par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire qui montre une analogie parfaite avec le spectre décrit par ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [3].

L'analyse effectuée dans le d_8 -toluène à température ambiante montre les signaux suivants :

- 2 triplets à 1,12 et 1,15 PPM correspondants aux groupes méthyles
- 2 singulets à 2,53 et 2,55 PPM correspondants aux méthylènes des groupes benzyles
- 2 quadruplets à 4,21 et 4,55 PPM correspondants aux méthylènes des groupes éthoxy
- 1 multiplet à 7,17 PPM correspondant aux protons aromatiques.

Les signaux centrés à 2,18 et 7,05 PPM proviennent du toluène non deutérié, impureté du solvant.

Spectre RMN du dibenzyl-diéthoxy-titane



Tous les signaux et en particulier ceux des méthylènes des groupes éthoxy étant dédoublés, les auteurs ci-dessus ont proposé d'admettre pour ce composé, une structure dimère. Cette hypothèse était renforcée par le fait que le spectre RMN à plus haute température montre une équivalence de ces signaux d'une part, et par le résultat de la mesure du poids moléculaire par cryoscopie d'autre part. Ces observations ont trouvé récemment une confirmation grâce à une étude de structure par diffraction de rayons X réalisée sur nos cristaux par STOECKLI-EVANS [62]. Cette analyse précise en particulier que les deux atomes de titane ont un nombre de coordination de cinq et sont reliés par l'intermédiaire de deux ponts éthoxy symétriques (Cf. § 6.2.2.). Relevons en outre que nous avons vérifié le point de fusion qui est de 103-104°C (litt. [3]: 102-103°C).

12.6. Préparation du dibenzyl-di-t-butoxy-titane

Par analogie à la préparation du dibenzyl-diéthoxy-titane, nous avons opposé le t-butanol au tétrabenzyltitane pour obtenir l'homologue t-butoxy. La réaction est décrite dans le tableau 14.

Tableau 14.

Synthèse du dibenzyl-di-t-butoxy-titane par action de deux équivalents de t-butanol sur le tétrabenzyltitane

Analyses d'un aliquot

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

Conditions expérimentales

mmoles de $(C_6H_5CH_2)_4Ti$	17,3
en sol. dans ml. pentane	650
+ mmoles $(CH_3)_3COH$	34,6
en sol. dans ml. pentane	30
durée addition à 0°C (min.)	40
durée agitation à 0°C (min.)	210
volume ramené sous vide à (ml.)	50
résidu séché sous vide à 0°C (min.)	150
résidu repris dans ml. éther à 0°C	400
filtration (fig. 3 p. 122) à -10°C	
solution totale (g.)	308
poids de l'aliquot (g.)	33

Analyses

	Aliquot	Sol. rest. calc.
Ti ³⁺	0,58	4,8
Ti ⁴⁺	1,21	10,1
Toluène	2,52	21,0
Dibenzyle	1,45	10,9

Il faut remarquer que par rapport à la synthèse du dibenzyl-diéthoxy-titane, il ne nous a pas été possible de procéder à une recristallisation du dibenzyl-di-t-butoxy-titane. En effet, après avoir concentré le produit de réaction, nous l'avons placé à -78°C et il s'est solidifié; puis est redevenu liquide à 0°C . Ceci explique la présence d'une grande quantité de Ti^{3+} , provenant de produits de décomposition que nous n'avons pas pu éliminer par filtration. Nous avons dû nous contenter d'un long séchage sous vide qui a permis d'éliminer tous les composés volatils. Le rapport Ti^{4+} /toluène est ainsi très proche de 1/2.

12.7. Préparation du dibenzyl-diphénoxy-titane

En appliquant toujours le principe de l'alcoolyse stoechiométrique, nous avons opposé le phénol au tétrabenzyltitane, dont la réaction est décrite dans le tableau 15.

Tableau 15.

Synthèse du dibenzyl-diphénoxy-titane par action de deux équivalents de phénol sur le tétrabenzyltitane
Analyses d'un aliquot
Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

Conditions expérimentales

mmoles de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	5,7
en sol. dans ml. pentane	500
+ mmoles de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	11,3
en sol. dans ml. éther	20
durée addition à 0°C (min.)	35
durée agitation à 0°C (min.)	180
volume ramené sous vide à (ml.)	50
filtration (fig. 3 p. 122) à -78°C , précipité orange séché sous vide à 0°C	

Tableau 15. (suite)

précipité repris dans ml. éther à 0°C	400
filtration (fig. 3 p. 122) à 0°C	
solution totale (g.)	353
poids de l'aliquot (g.)	37

Analyses

	Aliquot	Sol. rest. calc.
Ti ³⁺	0,06	0,51
Ti ⁴⁺	0,30	2,55
Toluène	0,56	4,77
Phénol	0,40	3,40
Dibenzyle	0,63	5,36

Les raisons de la présence de Ti³⁺ et dibenzyle ont déjà été exposées au § 12.5 et nous n'y reviendrons pas. Il faut néanmoins relever que le rapport Ti⁴⁺/toluène proche de 1/2 nous confirme la présence d'un composé dibenzylique. L'analyse montre néanmoins un défaut en phénol qui s'explique par le fait que ce dernier est partiellement solubilisé dans la phase aqueuse lors de l'hydrolyse.

12.8. Préparation du dibenzyl-o-phénylène-dioxy-titane

Par analogie avec la complexation d'un ligand bidenté d'une part, et avec l'alcoolyse stoechiométrique d'autre part, nous avons opposé le 1,2-dihydroxy-benzène au tétrabenzyltitane, dont la réaction est donnée dans le tableau 16.

Tableau 16.

Synthèse du dibenzyl-o-phénylène-dioxy-titane par
action d'un équivalent de 1,2-dihydroxy-benzène sur
le tétrabenzyltitane

Analyses du précipité

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

Conditions expérimentales

mmoles de $(C_6H_5CH_2)_4Ti$	16,6
en sol. dans ml. pentane	450
+ mmoles de 1,2-(OH) $_2C_6H_4$	16,6
en sol. dans ml. éther	20
durée addition à $-20^{\circ}C$ (min.)	15
durée agitation à $0^{\circ}C$ (min.)	360
volume ramené sous vide à (ml.)	50
filtration (fig. 3 p. 122) à $-78^{\circ}C$, précipité brun séché sous vide à $0^{\circ}C$	
précipité repris dans ml. éther à $0^{\circ}C$	400
filtration (fig. 3 p. 122) à $0^{\circ}C$	
hydrolyse précipité ml. H_2SO_4 5%	150
+ ml. pentane	300

Analyses du précipité

Ti^{3+}	2,16
Ti^{4+}	6,42
Toluène	13,55
1,2-dihydroxy-benzène	7,75
Dibenzyle	1,03

Cette synthèse suscite quelques commentaires. Il faut noter tout d'abord que le composé désiré, bien qu'obtenu sous forme solide ne peut être purifié par recristallisation, du fait de sa faible solubilité dans l'éther. Par ailleurs, l'analyse effectuée sur la totalité du précipité nous laisse présager qu'une

décomposition thermique a entraîné la formation partielle de composés du Ti^{3+} . Les rapports Ti^{4+} /toluène et Ti^{4+} /1,2-dihydroxy-benzène sont néanmoins très proches respectivement de 1/2 et 1/1. Par la suite, nous avons fait réagir cet organotitanique directement après sa synthèse réalisée à $-10^{\circ}C$ selon le même schéma et sans analyse préalable.

12.9. Préparation du dibenzyl-bis(dibutylamino)-titane

BUERGER & NEESE [80] ont établi que la formation d'une liaison titane-azote peut avoir lieu par une réaction de substitution.



Considérant que le proton d'une amine secondaire était à même d'entraîner une telle réaction, nous avons opposé la dibutyl-amine au tétrabenzyltitane. La description de cette réaction est donnée dans le tableau 17

Tableau 17.

Synthèse du dibenzyl-bis(dibutylamino)-titane par action de deux équivalents de dibutyl-amine sur le tétrabenzyltitane

Analyses d'un aliquot

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

Conditions expérimentales

mmoles de $(C_6H_5CH_2)_4Ti$	13,5
en sol. dans ml. pentane	500
+ mmoles de $(C_4H_9)_2NH$	27
en sol. dans ml. pentane	30
durée addition à $-20^{\circ}C$ (min.)	50
durée agitation à $-20^{\circ}C$ (min.)	300

Tableau 17. (suite)

volume ramené sous vide à (ml.)	50
résidu rouge-brun séché sous vide à -15°C	
résidu rouge-brun repris dans ml. éther à -20°C	400
filtration (fig. 3 p. 122) à -20°C	
solution totale (g.)	301
poids de l'aliquot (g.)	76

Analyses

	Aliquot	Sol. rest. calc.
Ti ³⁺	0,32	0,96
Ti ⁴⁺	3,60	10,75
Toluène	9,78	29,20
Dibutylamine	5,02	15,0
Dibenzyle	2,21	6,60

La description de cette synthèse montre que nous avons à nouveau obtenu un composé organotitanique non cristallisable, comme c'était le cas pour le dibenzyl-di-t-butoxy-titane. L'analyse indique à la fois un excès de toluène et un défaut d'amine. Par une réaction ultérieure nous avons pu constater que ce surplus de reste benzyle était en fait du toluène libre mal évaporé. Nous avons en effet effectué cette dernière opération à basse température. Par ailleurs, le défaut en amine est probablement dû à sa solubilisation partielle dans la phase aqueuse d'hydrolyse.

12.10. Essai de synthèse du dibenzyl-bis(diéthylamino)-titane

Par analogie à la synthèse du § 12.9. ci-dessus, nous avons tenté de faire réagir la diéthyl-amine sur le tétrabenzyltitane. Cette opération est décrite dans le tableau 18.

Tableau 18.

Tentative de synthèse du dibenzyl-bis(diéthylamino)-
titane par action de deux équivalents de diéthylamine
sur le tétrabenzyltitane

Analyses du filtrat

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

Conditions expérimentales

mmoles de $(C_6H_5CH_2)_4Ti$	14,6
en sol. dans ml. pentane	500
+ mmoles de $(C_2H_5)_2NH$	29,1
en sol. dans ml. pentane	30
durée addition à $-20^\circ C$ (min.)	5
durée agitation à $-20^\circ C$ (min.)	390
volume ramené sous vide à (ml.)	100
résidu séché sous vide à $-20^\circ C$	
résidu repris dans ml. éther à $-20^\circ C$	350
filtration (fig. 3 p. 122) à $-20^\circ C$	
hydrolyse du filtrat ml. H_2SO_4 5%	200

Analyses du filtrat

Ti^{3+}	1,1
Ti^{4+}	15,5
Toluène	62,3
Diéthylamine	0,6
Dibenzyle	8,6

Les analyses montrent clairement que la diéthylamine n'a pas réagi dans ces conditions, et a été quantitativement évaporée. Nous retrouvons le tétrabenzyltitane intact.

12.11. Essais de synthèse du dibenzyl-dibutylthio-titane

Par analogie à la réaction d'alcoolyse sur le tétra-benzyltitane, nous avons tenté de créer une liaison titane-soufre en faisant réagir cet organotitanique avec le butyl-mercaptan. Le premier essai conduit entre -10°C et -20°C ayant révélé une décomposition, nous avons procédé à une seconde tentative à plus basse température, en tentant de complexer le produit avec du 2,2'-dipyridyle.

Tableau 19.

Tentatives de la synthèse du dibenzyl-dibutylthio-titane par action de deux équivalents de butyl-mercaptan sur le tétrabenzyltitane

Analyses du filtrat et du précipité

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

<u>Conditions expérimentales *</u>	a.	b.
mmoles de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	17,6	18,8
en sol. dans ml. pentane	550	550
+ mmoles de $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	29,8	31,7
en sol. dans ml. pentane	40	30
durée addition (min.)	50(-20)	10(-45)
durée agitation (min.)	420(-10)	15(-45)
+ mmoles de 2,2'-dipyridyle	-	31,7
en sol. dans ml. pentane	-	50
durée addition	-	15(-45)
durée agitation	-	120(-45)
produit de réaction		
évaporé sous vide	oui(0)	non
résidu repris dans		
ml. éther	400(0)	-

* Les valeurs entre parenthèses indiquent la température en $^{\circ}\text{C}$ à laquelle a été effectuée l'opération.

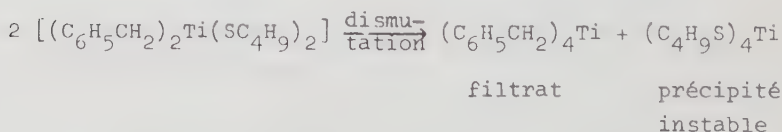
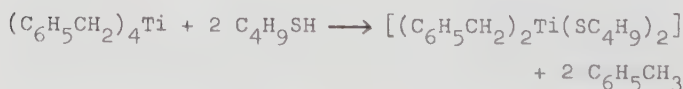
Tableau 19. (suite)

filtration (fig. 3 p. 122)	oui(-45)	oui(-35)
hydrolyse filtrat ml.		
H ₂ SO ₄ 5%	200	200
hydrolyse précipité ml.		
H ₂ SO ₄ 5%	100	300
+ ml. pentane	200	300

Analyses

	F.	P.	F.	P.
Ti ³⁺	1,70	7,40	0	7,50
Ti ⁴⁺	7,40	1,56	0	10,20
Toluène	30,80	0,85	12,62	71,20
Butylmercaptan	0	28,85	34,50	0
Dibenzyle	8,25	0,14	6,94	2,20
2,2'-dipyridyle	-	-	12,88	17,05

Les résultats de l'essai a. précisent que le précipité contient uniquement des composés qui par hydrolyse ne conduisent qu'au butylmercaptan. Quant au filtrat il ne renferme que des composés à liaison titane-carbone. Il faut en outre noter que l'on retrouve une majorité de Ti³⁺ dans le précipité, ce qui suggère que le composé a subi une décomposition avant ou pendant l'hydrolyse. Au vu de ces remarques, il nous paraît vraisemblable de suggérer l'évolution suivante:



Dans l'essai b., nous avons tenté de complexer le produit intermédiaire formé avant qu'il ne se décompose. Les analyses montrent que le butylmercaptan n'a absolument pas réagi et se retrouve dans le filtrat sous forme libre, avec les autres produits organiques en excès. Par ailleurs, le tétrabenzyltitane est obtenu sous forme de complexe avec le 2,2'-dipyridyle dans le précipité, en ayant subi néanmoins une décomposition partielle.

12.12. Essais de synthèses de composés du type



Comme nous l'avons mentionné dans notre introduction, l'un des objectifs de notre travail était de réaliser la synthèse de composés mixtes du titane IV de type $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_{n^R}(4-n)$. Rappelons à ce sujet les méthodes de ZDUNEK & THIELE [7] qui procèdent à un échange de ligands entre deux composés organométalliques et de ZUCCHINI, ALBIZZATI & GIANNINI [3] qui opèrent par action d'un organomagnésien sur le chlorure de tribenzyltitane (Cf. § 1.).

Dans un premier temps, nous avons tenté de provoquer un échange de ligands entre le diphenyl- ou le dicyclohexylmagnésium en solution dans l'éther et le tétrabenzyltitane dans le pentane. Dans le dessein de différencier les liaisons organométalliques du titane de celles du magnésium, nous avons ensuite soumis le milieu réactionnel à un barbotage de dioxyde de carbone. Il est en effet connu que les organomagnésiens subissent une insertion immédiate alors que les liaisons benzyl-, phényl- et cyclohexyltitane restent inertes à -20°C [4] [81]. Après hydrolyse du mélange de réaction, nous avons analysé quantitativement les hydrocarbures, les acides carboxyliques et les ions inorganiques. Les résultats de nos essais figurent dans les tableaux 20 et 21.

Tableau 20.

Echange de ligands entre le tétrabenzyltitane et le dicyclohexylmagnésium en excès

Analyses du produit de réaction après hydrolyse

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

Conditions expérimentales

mmoles de $(C_6H_{11})_2Mg$	20,6
en sol. dans ml. éther	110
+ mmoles de $(C_6H_5CH_2)_4Ti$	4,7
en sol. dans ml. pentane	500
addition instantanée à $-25^\circ C$	
durée agitation à $-25^\circ C$ (min.)	300
durée carbonatation à $-25^\circ C$ (min.)	240
hydrolyse avec ml. H_2SO_4 5%	600

Analyses

Ti^{3+}	0
Ti^{4+}	4,4
Mg^{2+}	21,6
Toluène	8,7
Cyclohexane	8,8
Cyclohexène	1,0
Acide phénylacétique	8,9
Acide cyclohexylcarboxylique	30,2
$R+R'/Ti$	4,0
$R+R'/Mg$	1,8

Tableau 21.

Echange de ligands entre le tétrabenzyltitane et le diphénylmagnésium en excès

Analyses du produit de réaction après hydrolyse

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

Conditions expérimentales

mmoles de $(C_6H_5)_2Mg$	20,2
en sol. dans ml. éther	130
+ mmoles de $(C_6H_5CH_2)_4Ti$	16,9
en sol. dans ml. pentane	600
addition instantanée à $-25^\circ C$	
durée agitation à $-25^\circ C$ (min.)	300
durée carbonatation à $-25^\circ C$ (min.)	210
hydrolyse avec ml. H_2SO_4 5%	600

Analyses

Ti^{3+}	0
Ti^{4+}	16,3
Mg^{2+}	18,3
Toluène	53,0
Benzène	6,0
Acide phénylacétique	3,8
Acide benzoïque	26,2
$R+R'/Ti$	3,6
$R+R'/Mg$	1,6

L'essai du tableau 20. montre que l'échange entre le dicyclohexylmagnésium et le tétrabenzyltitane s'est stabilisé à 50%, malgré un excès de magnésien. La quantité de cyclohexane correspond en effet aux quantités de toluène et d'acide phénylacétique. Il faut en outre relever que le bilan total de la réaction est tout à fait plausible. En conséquence, nous pensons avoir obtenu le dibenzyl-dicyclohexyl-titane dans le mélange réactionnel.

Dans le cas de l'échange entre le diphenylmagnésium et le tétrabenzyltitane (tableau 21), on observe un déplacement de ligands extrêmement faible, ne correspondant pas même à l'équivalence d'un reste.

Les résultats obtenus nous ont suggérés une tentative d'isolement du dibenzyl-dicyclohexyl-titane. A cet effet, nous avons opposé le dicyclohexylmagnésium au dibenzyl-diéthoxy-titane. Après 24 h. de réaction à -25°C , le mélange a été filtré; le filtrat résultant a été abandonné pendant quelques jours à -30°C . Bien qu'une fine cristallisation ait commencé à se développer, nous avons rapidement observé des signes de décomposition évidents. La solution a alors été hydrolysée et analysée. Les résultats de cet essai figurent dans le tableau 22.

Tableau 22.

Echange de ligands entre le dibenzyl-diéthoxy-titane
et le dicyclohexylmagnésium

Analyse du filtrat

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

Conditions expérimentales

mmoles de $(C_6H_5CH_2)_2Ti(OC_2H_5)_2$	10,9
en sol. dans ml. pentane	450
+ mmoles de $(C_6H_{11})_2Mg$	8,3
en sol. dans ml. éther	60
durée addition à $-25^{\circ}C$ (min.)	30
durée agitation à $-25^{\circ}C$ (h.)	24
filtration (fig. 3 p. 122) $-25^{\circ}C$	
hydrolyse du filtrat avec ml. H_2SO_4 5%	250

Analyses partielles du filtrat

Ti^{3+}	3,5
Ti^{4+}	6,6

Ce dernier essai d'échange de ligands nous a montré que l'instabilité thermique était un obstacle très difficile à surmonter lors d'une telle réaction *

Nous avons alors cherché à préparer un composé mixte par l'intermédiaire du chlorure de tribenzyltitane. Le premier stade consistait à faire barboter du chlorure d'hydrogène sec dans une solution de tétrabenzyltitane titrée, à $-78^{\circ}C$.

Toutefois, nous nous sommes heurtés à deux difficultés majeures, à savoir l'introduction d'un volume de gaz exact d'une part, et l'importante décomposition avec formation de composés du Ti^{3+} d'autre part, comme le montre le tableau 23.

* Dans le cadre de son travail de thèse, actuellement en cours, WEBER observe le même type de difficultés.

Tableau 23.

Tentative de la synthèse du chlorure de tribenzyltitane par action de chlorure d'hydrogène sur le tétrabenzyltitane

Analyses du filtrat et du précipité

Résultats exprimés en mmoles ou en ions-mg

Conditions expérimentales

mmoles de $(C_6H_5CH_2)_4Ti$	18,5
en sol. dans ml. pentane	500
+ mmoles de HCl	16,2
durée du barbotage (min.)	5
durée agitation (min.)	180
filtration (fig. 3 p. 122)	
hydrolyse du filtrat avec ml. H_2SO_4 5%	250
hydrolyse du précipité avec ml. H_2SO_4 5%	220
+ ml. pentane	400

Analyses

	F.	P.
Ti ³⁺	3,8	3,3
Ti ⁴⁺	4,6	5,8
Cl ⁻	3,9	6,3
Toluène	44,8	25,5

En conclusion, seul l'essai du tableau 20. revêt un aspect positif et peut nous laisser supposer l'existence du dibenzyl-dicyclohexyl-titane. Toutefois, il faut aussi envisager que ce composé pourrait dismuter et former un mélange de tétracyclohexyl- et tétrabenzyltitane. Seul l'isolement du composé mixte serait à même de lever ce doute.

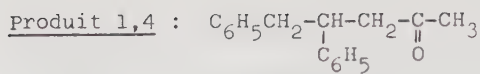
13. REACTIVITES

13.1. Réactivité des composés organobenzyliques avec la benzylidène-acétone

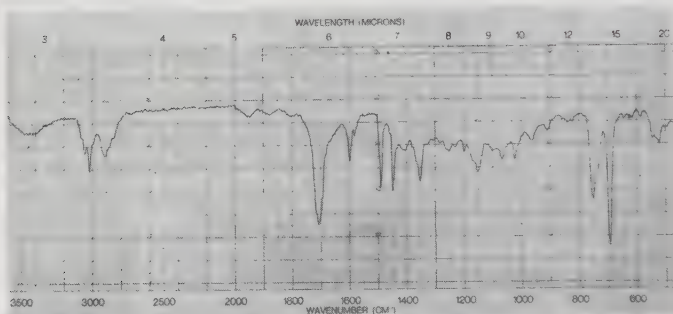
Les réactifs organométalliques dont les préparations sont décrites plus haut (Cf. § 12.) ont été engagés en addition directe ou inverse avec la benzylidène-acétone en solution. Les températures de réactions ont été choisies dans chaque cas de façon qu'elles coïncident avec celles des synthèses respectives. Par cette restriction, nous avons voulu tenir compte de l'instabilité thermique de chacun des réactifs.

L'addition du réactif antagoniste a été effectuée goutte à goutte en utilisant au besoin une ampoule à brome réfrigérée (fig. 2 p. 122). Puis le mélange réactionnel a été ramené à température ambiante (le cas échéant) et nous avons terminé la réaction par un chauffage de 2 h. à reflux d'éther. Après hydrolyse à l'acide sulfurique 5% à basse température, nous avons analysé quantitativement les cations métalliques, le toluène, la benzylidène-acétone n'ayant pas réagi et les deux produits d'addition, selon les méthodes déjà citées (Cf. § 11.) Les conditions de toutes les réactions du § 5.2., ainsi que les résultats des analyses sont groupés dans le tableau 24.

Les deux produits d'addition obtenus après chromatographie gazeuse préparative (Cf. § 11.1. Groupe XI.) ont été identifiés sur la base des spectres infrarouge, de résonnance magnétique nucléaire et de masse qui sont donnés ci-dessous. Par la suite, l'identité des produits de chacune des réactions a été obtenue sur la base des similitudes de temps de rétention en chromatographie gazeuse et de spectre de masse.

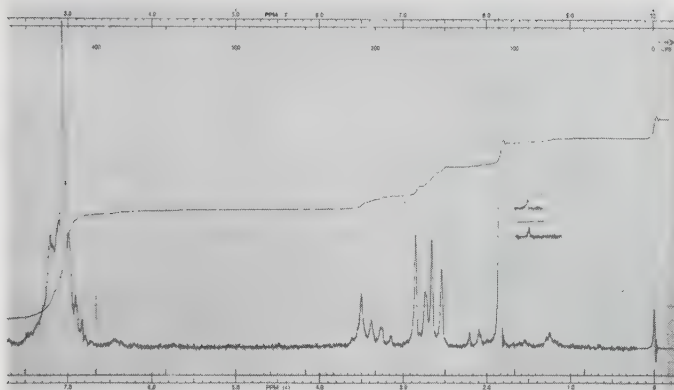


Spectre IR : (dans CCl_4)



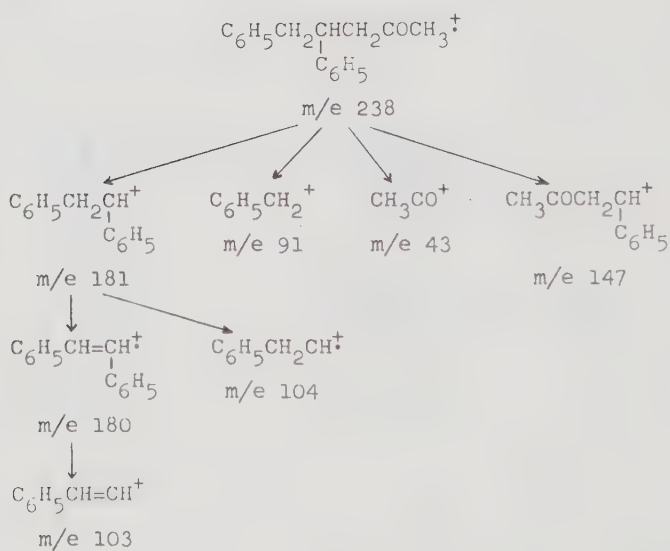
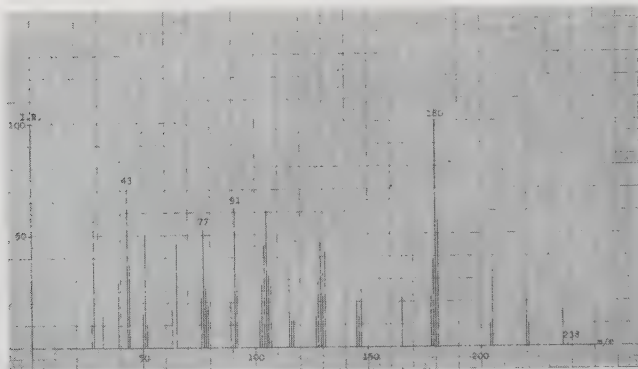
Fréquence [cm^{-1}]	Attribution
3050	✓ CH aromatique
3025	✓ CH=CH aromatique
1710	✓ C=O
750 } 695 }	δ CH aromatique monosubstitué

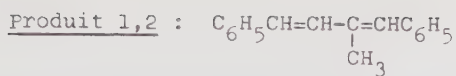
Spectre RMN : (dans CCl_4)



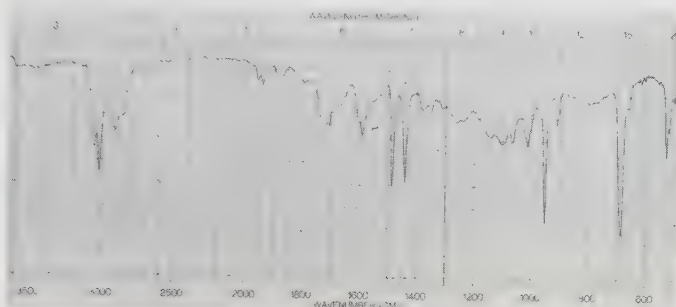
Déplacement chimique [PPM]	Aspect	Intégration	Attribution
1,86	singulet	3	$-\text{CH}_3$
2,61	doublet	2	$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$
2,80	doublet	2	$-\text{CH}_2-\text{O}-$
3,38	quintuplet	1	$-\text{CH}-$
7,08	multiplet	12	aromatiques
3,5	singulet	-	impureté

Spectre de masse : (introduction directe)



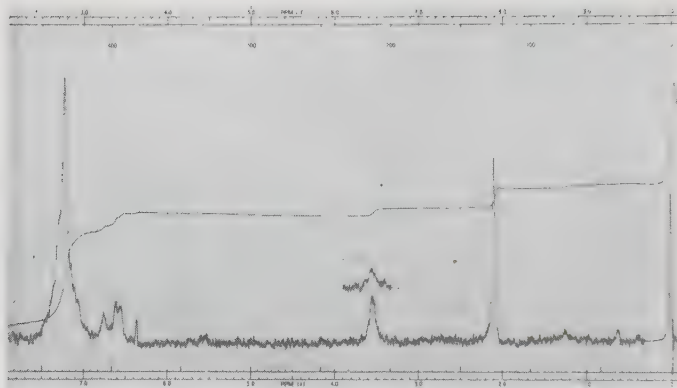


Spectre IR : (dans CCl_4)



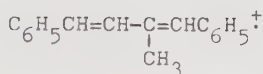
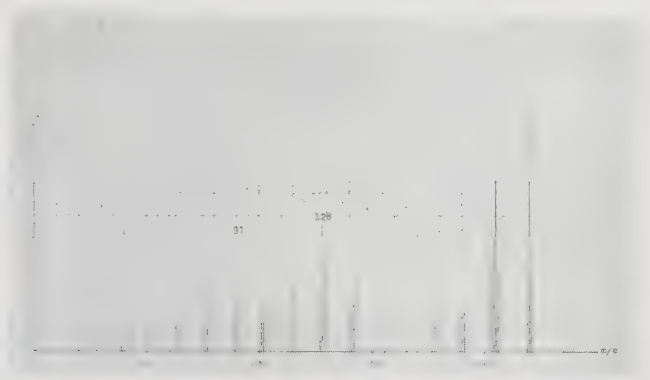
Fréquence [cm^{-1}]	Attribution
3050	✓ CH aromatique
3025	✓ CH=CH trans
955	∪ CH de CH=CH trans
685	∪ CH aromatique monosubstitué

Spectre RMN : (dans CCl_4)

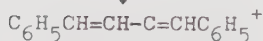


Déplacement chimique [PPM]	Aspect	Intégration	Attribution
2,10	singulet	3	$-\text{CH}_3$
6,35-6,75	multiplet	3	$-\text{CH}=\text{CH}-\underset{ }{\text{C}}=\text{CH}-$
7,22	massif	12	aromatiques
3,5	singulet	-	impureté

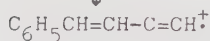
Spectre de masse : (introduction directe)



m/e 220



m/e 205



m/e 128



m/e 91

Remarque : Le produit d'addition 1,2 a été isolé et analysé sous la forme de l'hydrocarbure insaturé correspondant. Pourtant, un spectre infra-rouge enregistré sur le produit de réaction avant l'isolement par chromatographie préparative montre une forte bande d'absorption dans la région de $3500 \text{ [cm}^{-1}]$ attribuée à des groupes hydroxyles. Il est donc fort vraisemblable que ce produit ne subit une déshydratation que par chauffage lors de son passage dans le chromatographe.

Tableau 24.

Réactivités de quelques composés organobenzyliques du Ti et du Mg avec la benzylidène-acétone (R=benzyle)
(sauf mention spéciale 3) solvant=diéthyl-éther)

No essai	Type de réaction	R engagé ¹⁾ [mM]	BA engagée [mM]	Temp. add. [°C]	BA non-réagie [mM]	Prod. 1,1,4 [mM]	Prod. 1,2 [mM]	% 1,4	% 1,2
1	MgRCl + BA	48,8	40	25	0,1	26,1	11,4	70	30
2	BA + RMgCl	37,1	40	25	2,8	13,4	9,8	58	42
3	MgRCl + BA dilué ²⁾	48,4	50	25	0,4	36,8	18,6	66	34
4	MgR ₂ + BA	65,4	70	25	3,7	41,3	9,7	81	19
5	BA + MgR ₂	48	50	25	0,3	2,9	1,6	64	36
6	TiR ₄ + BA	26	26	-20	0	29,6	4,5	87	13
7	BA + TiR ₄	25,7	25,7	-20	0	29,4	4,5	87	13
8	TiR ₄ + 1 BA	26,5	6,6	-20	0	7,1	1,3	85	15
9	TiR ₄ + 2 BA	26,5	13,3	-20	0	15,9	2,5	86	14
10	TiR ₄ + 3 BA	20,2	15,2	-20	0	16,6	3,0	85	15
11	TiR ₄ + BA ³⁾	9,3	12	-20	0,9	9,3	1,6	85	15
12	BA + TiR ₄	62	60	-20	0,5	57,2	9,9	85	15
13	TiR ₄ + 2 Et ₂ O + BA ³⁾	69,6	70	-20	0,4	67,8	11,8	85	15

Tableau 24. (suite)

No	essai	Type de réaction	R engagé ¹⁾ [mM]	BA engagée [mM]	Temp. add. [°C]	BA non-réagie [mM]	Prod. 1,4 [mM]	% 1,4	% 1,2
14	TiR ₄	crist. + BA ³⁾⁴⁾	26,8	28	-20	0,5	23,6	3,4	87
15	TiR ₄	+ 2 py + BA ³⁾⁵⁾⁶⁾	70	65	-20	0	73,2	3,7	95
16	TiR ₂	(OC ₂ H ₅) ₂ + BA	22,4	17	-20	0	12,9	4,6	74
17	BA + TiR ₂	(OC ₂ H ₅) ₂	19	18	-20	2,7	10,5	5,9	64
18	TiR ₂	(O-t-C ₄ H ₉) ₂ + BA	14,4	10,5	-20	0	11,4	1,9	85
19	BA + TiR ₂	(O-t-C ₄ H ₉) ₂	14,8	9,7	-20	0	8,4	2,5	77
20	TiR ₂	(O-C ₆ H ₅) ₂ + BA	5,1	5,1	0	0	4,2	1,0	80
21	TiR ₂	() + BA ⁶⁾	12,3	30	-10	8,9	10,4	5,1	67
22	TiR ₂	[N(C ₄ H ₉) ₂] ₂ + BA	23,2	45	-20	0,9	19,4	5,3	79

1) Considéré sur la base de l'analyse du cation métallique.

2) Réactif organométallique dilué de 1 à 0,1 M.

3) Réaction effectuée dans le pentane.

4) Réactif organométallique recristallisé dans le pentane.

5) 2 équivalents de pyridine par Ti ajoutés rapidement avant la réaction.

6) Réactif organométallique en suspension.

13.2. Réactivité du tétrabenzyltitane avec diverses cétones
du chapitre 10.

Pour les essais du chapitre 10., le mode opératoire du § 13.1. a été appliqué avec quelques modifications. La quantité de tétrabenzyltitane engagé dans le pentane a été déterminée sur la base de l'hydrolyse d'un aliquot. Le toluène correspondant à la somme des restes benzyles et du toluène libre a en particulier été analysé avec précision. Après la réaction à -20°C dans le pentane avec un excès de cétone et l'hydrolyse, nous avons procédé aux analyses des cations Ti III et IV et du toluène restant. Les conditions et analyses de ces essais figurent dans le tableau 25.

Tableau 25.

Réactions du tétrabenzyltitane avec quelques cétones

Essai	Ti eng. [ion-mg]	Toluène engagé [mM]	Toluène libre ¹⁾ [mM]	Cétone engagée [mM]	Temps d'addition [min.]	Toluène retrouvé [mM]	Toluène consommé ²⁾ [mM]	Nbr. de restes consommés ³⁾
23 ⁴⁾	32,7	130,0	0	acétone, 200	15	66	64	2,0
24	15,7	62,7	0	oxyde de mésityle, 70	15	16,3	46,4	2,9
11	2,2	16,1	7,3	benzylidène-acétone, 12	5	7,5	8,6	3,9
25	12,7	62,2	11,4	benzylidène-acétophénone, 60	30	8,5	53,7	4,2

1) Valeur théorique : Toluène engagé - (4·Ti engagé)

2) Valeur calculée : Toluène engagé - Toluène retrouvé

3) Valeur calculée : Toluène consommé/Ti engagé

4) Selon [4]

13.3. Réactivité du tétrabenzyltitane avec l'acétylacétone

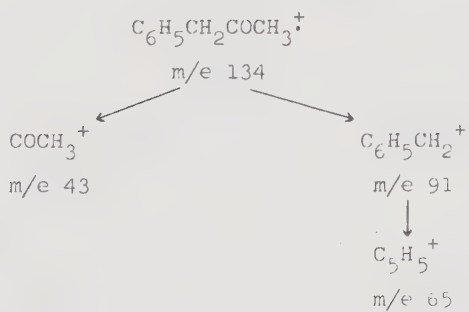
A 31,1 mM d'acétylacétone dans 20 ml. de pentane, nous avons ajouté, à -20°C en 75 min., 15,6 mM de tétrabenzyltitane dans 550 ml. de pentane (fig. 2 p. 122, ampoule à brome réfrigérée). Après 24 heures de réaction, le mélange a été filtré et le précipité lavé avec 100ml. de pentane (fig. 3 p. 122). Ce dernier a été hydrolysé avec 75 ml. d'acide sulfurique 5% en présence de 150 ml. de pentane et le filtrat a été décomposé avec 250 ml. du même acide. Après décantation, séchage et concentration, seule la phase organique du filtrat, laquelle renfermait des quantités significatives de produits inconnus a été analysée, par couplage chromatographie-spectrographie de masse selon les conditions suivantes:

Colonne	: Carbowax 20 M 3% sur chromosorb G
	longueur 2 m, $\varnothing$ 2 mm
Détecteur	: ionisation de flamme
Température colonne	: 180°C pendant 7', puis chauffage à 230°C ($8^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
Température injection	: 250°C
Température tubulure	: 250°C
Débit d'hélium	: 18 ml/min

Les pics suivants ont été analysés :

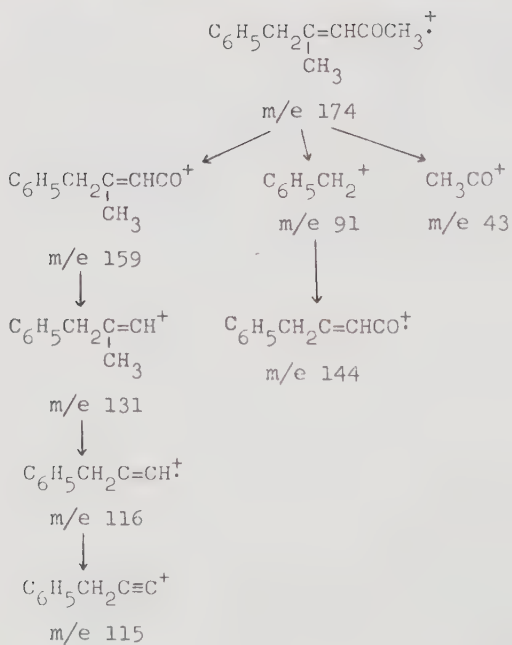
Produit (1) : temps de rétention: 1'

Identification : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_3$



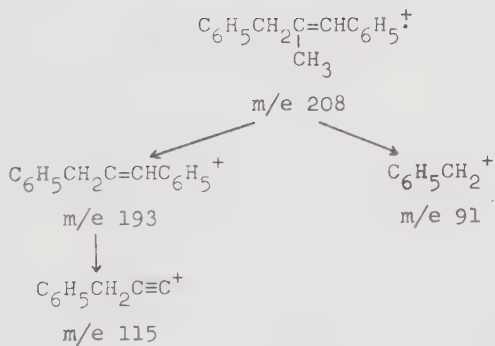
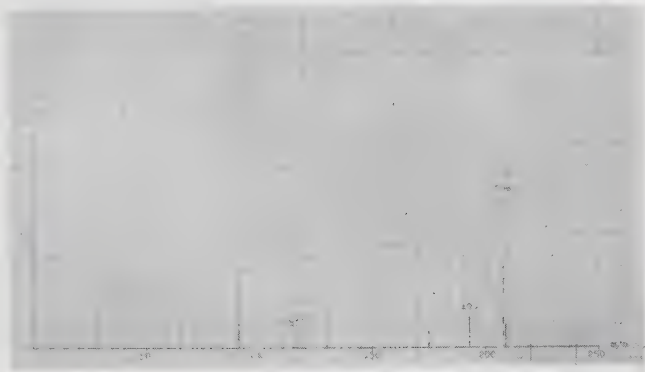
Produit (2) : temps de rétention: 2'30"

Identification : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CHCOCH}_3$



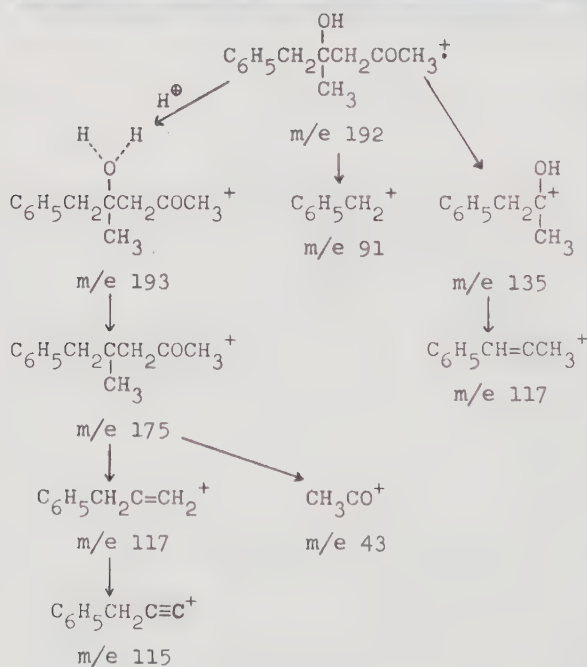
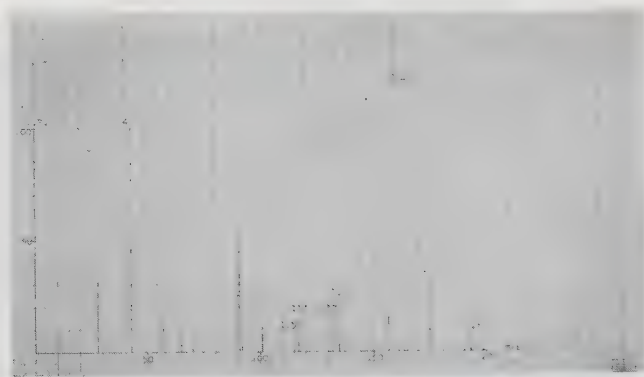
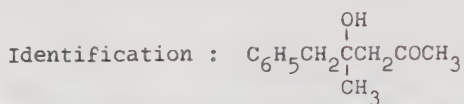
— Produit (3) : temps de rétention 14'20"

Identification : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}_6\text{H}_5$



Remarque : m/e 43 non-explicable.

Produit (4) : temps de rétention $\sim 28'$



14. PREPARATION DU μ -OXO-BIS(TRIBENZYLITITANE)

Dans ce chapitre, nous précisons les conditions expérimentales des essais 26-29 du chapitre 9. qui ont conduit à la synthèse du μ -oxo-BTBT. Le premier pas a consisté en une simple observation visuelle de la formation de cristaux lors du chauffage à reflux d'une solution éthérée de tétrabenzyltitane préparée selon la méthode décrite par BOUSTANY, BERNAUER & JACOT-GUILLARMOD [66]. Cet essai est décrit dans le tableau 26.

Tableau 26.

Tentative de décomposition thermique du tétrabenzyltitane par chauffage à reflux d'éther

Analyses du produit de réaction

Résultats exprimés en mmoles ou en ion-mg

Ti(CH ₂ C ₆ H ₅) ₄	4,25	
en sol. dans ml. éther	150	
chauffage à reflux (h.)	43,5	(cristallisation)
hydrolyse ml. H ₂ SO ₄ 5%	100	

Analyses

	Engagé	Retrouvé
Ti ⁴⁺	4,25	3,53
Ti ³⁺	0	0,45
Mg ²⁺	1,93	1,95
Cl ⁻	2,60	2,55
Toluène	19,60	17,88
Dibenzyle	1,39	2,09

Dans l'essai 27, nous avons tenté d'obtenir la même cristallisation en chauffant à reflux de pentane une solution de tétrabenzyltitane préparée en milieu apolaire [51] à partir de 110 mM de dibenzylmagnésium. Après l'obtention du réactif qui n'a pas été analysé, l'essai étant uniquement qualitatif, nous avons rajouté 50 ml. d'éther et soumis la solution à une ébullition de plus de 50 heures. Nous n'avons observé que la formation d'un dépôt noir amorphe dont la recristallisation tentée dans le diéthyléther est restée sans succès.

Dans le dessein d'obtenir des cristaux susceptibles d'être étudiés, nous avons procédé à l'essai 28 qui est une répétition de l'essai 26; mais sans analyses quantitatives. Après 45 heures de traitement thermiques, nous avons observé le phénomène de cristallisation analogue. La décantation de la solution de réaction, a été suivie d'un lavage des cristaux obtenus avec 50 ml. d'éther à -40°C et d'une évaporation des restes de solvant sous vide (10 Torr) à 25°C . Le prélèvement des échantillons pour l'élucidation de structure par rayons X a été opéré dans une boîte à gants remplie d'azote. Par ailleurs, environ 500mg de cristaux ont été hydrolysés avec 20 ml. d'acide sulfurique à 5% et ont donné les valeurs relatives mentionnées dans le tableau 27.

Tableau 27.

Hydrolyse de cristaux de μ -oxo-BTBT, analyses

Ti ⁴⁺	0,65
Ti ³⁺	0,04
Mg ²⁺	0,30
Cl ⁻	0,52
Toluène	1,44
Dibenzyle	0,01

Il ressort de notre analyse que le rapport Ti/benzyle est proche de 3, ce qui est en accord avec la structure établie. Toutefois, il apparaît que les cristaux sont mélangés avec du chlorure de magnésium provenant de la synthèse de départ, ce qui est d'ailleurs visible expérimentalement, ceux-ci étant pris dans une masse amorphe insoluble lors du lavage.

Lors de l'essai complémentaire 29, nous avons opéré une modification importante en engageant, dans une réaction analogue, du tétrabenzyltitane préparé en milieu apolaire à partir de 120 mmoles de dibenzylmagnésium et 55 mmoles de tétrachlorure de titane. La solution pentanique obtenue a été évaporée à sec sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ Torr) à 25°C. Le tétrabenzyltitane solide a ensuite été repris dans 100 ml. d'éther à -20°C et filtré (fig. 3 p. 122). La solution soumise à une ébullition de 56 heures, a livré des cristaux dont l'examen de la structure par diffraction de rayons X a confirmé la formation de μ -oxo-BTBT.

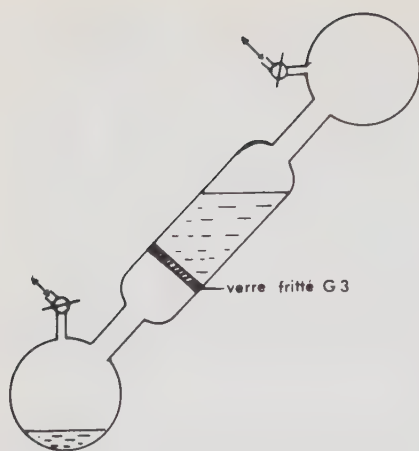


Fig. 1

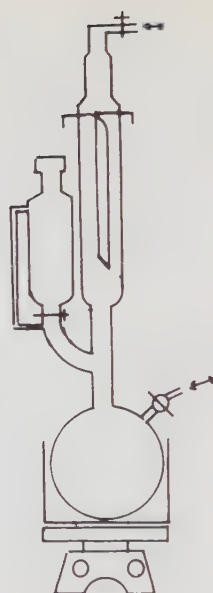


Fig. 2

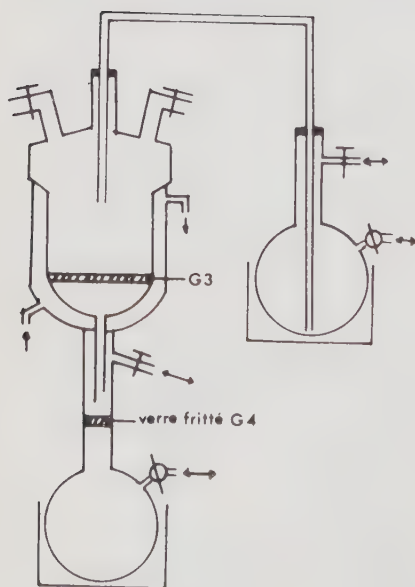


Fig. 4

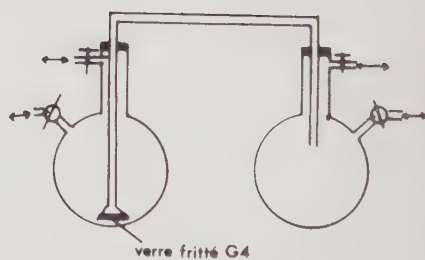


Fig. 3

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K.S. BOUSTANY, K. BERNAUER & A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv.* 50,
1080 (1967)
- [2] U. GIANNINI & U. ZUCCHINI, *Chem. Comm* 1968, 940
- [3] U. ZUCCHINI, E. ALBIZZATI & U. GIANNINI, *J. organomet. Chem.* 26,
357 (1971)
- [4] J. CAUSSE, R. TABACCHI & A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv.* 55, 1560 (1972)
- [5] J. PORRET, R. TABACCHI & A. JACOT-GUILLARMOD, à paraître
- [6] O. EISENSTEIN, J.-M. LEFOUR, C. MINOT, T.A. NGUYEN & G. SOUSSAN,
C.R. Acad. Sci. Paris 274 Ser. C, 1310 (1972)
- [7] P. ZDUNNEK & K.H. THIELE, *J. organomet. Chem.* 22, 659 (1970)
- [8] A. JACOT-GUILLARMOD & D. ROULET, *Chimia* 25, 326 (1974)
- [9] H. STOECKLI-EVANS, *Helv.* 57, 684 (1974)
- [10] V. GRIGNARD, *Ann. Chim. et Phys. Ser. 7*, 24, 486 (1901)
Chem. Zentralblatt 1901, 625
- [11] A. KLAGES, *Ber.* 35, 2651 (1902)
Ber. 39, 2592 (1906)
- [12] E.P. KOHLER, *J. Am. Chem. Soc.* 31, 642 (1904)
- [13] E.P. KOHLER, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 511 (1907)
- [14] E.P. KOHLER & C. BURNLEY, *J. Am. Chem. Soc.* 43, 412 (1910)
- [15] G.S. WHITBY & W. GALLAY, *Canad. J. Res.* 6, 280 (1932)
- [16] E. BERGMANN, *J. Chem. Soc.* 1936, 412
- [17] PONOMAREV, *Chem. Abs.* 34, 5830 (1940)
- [18] C.F. KOELSCH, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 1640 (1943)
- [19] G.F. HENNION & D.J. LIEB, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1289 (1944)
- [20] W. OROSHNIK & A.D. MEBANE, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2062 (1949)
- [21] M.N. SHCHUKINA & I.A. RUBTSOV, *Chem. Abs.* 43, 2570 (1949)
- [22] M.M. KOTON & T.M. ZORINA, *Chem. Abs.* 44, 2943 (1950)
- [23] H.O. HOUSE, D.D. TRAFICANTE & R.A. EVANS, *J. Org. Chem.* 28,
348 (1963)
D.D. TRAFICANTE, *US. Dept. Comm. Office Tech. Serv. AD 283098*,
1-72 (1962)
- [24] M.S. KHARASCH & P.O. TAWNEY, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2308 (1941)
- [25] R.C. FUSON, T. SAN & J. DIEKMANN, *J. Org. Chem.* 27, 1221 (1962)
- [26] Y. BABA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 41, 928 (1968)

- [27] Y. KAWAKAMI, Y. YASUDA & T. TSURUTA, J. macromol. Sci. A3, 205 (1969)
- [28] R.E. LUTZ & W.G. REVELEY, J. Am. Chem. Soc. 63, 3184 (1941)
- [29] J.-P. MARETS & H. RIVIERE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 4320
- [30] G.J. DUBSKY & A. JACOT-GUILLARMOD, Helv. 54, 1571 (1971)
- [31] M.S. KHARASCH & O. REINMUTH, "Grignard Reaction of Nonmetallic Substances". Prentice-Hall, New-York 1954
a) p. 197 b) p. 138 c) p. 223
- [32] N. BOCCARA & P. MAITTE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 1448
- [33] T. MUKAIYAMA, K. NARASAKA & M. FURUSATO, J. Am. Chem. Soc. 94, 8641 (1972)
- [34] B. DESCHAMPS, T.A. NGUYEN & J. SEYDEN-PENNE, Tetr. Lett. 1973, 527
- [35] F. HUET, G. EMPTOZ & A. JUBIER, Tetrahedron 29, 479 (1973)
- [36] D. BILAT, Travail de diplôme, Institut de Chimie, Neuchâtel, Janvier 1973
- [37] J. MEISENHEIMER & J. CASPER, Ber. 54, 1655 (1921)
- [38] P. PFEIFFER & H. BLANK, J. Prakt. Chem. [2] 153, 242 (1939)
- [39] C.G. SWAIN & H.B. BOYLES, J. Am. Chem. Soc. 73, 870 (1951)
- [40] R. HAMELIN, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 915
- [41] G.J. DUBSKY & A. JACOT-GUILLARMOD, Helv. 53, 1965 (1970)
- [42] F.F. BLICKE & L.D. POWERS, J. Am. Chem. Soc. 51, 3378 (1929)
- [43] R.C. FUSON, B.C. MCKUSICK & R. TULL, J. Am. Chem. Soc. 65, 60 (1943)
ibid 71, 2543 (1949)
- [44] C. BLOMBERG & H.S. MOSHER, J. organomet. Chem. 13, 519 (1968)
- [45] E.C. ASHBY & M.B. SMITH, J. Am. Chem. Soc. 86, 4363 (1964)
E.C. ASHBY, R.B. DUKE & H.M. NEUMANN, ibid. 89, 1964 (1967)
- [46] E.C. ASHBY, J. LAEMMLE & H.M. NEUMANN, ibid. 94, 5421 (1972)
- [47] E.R. ALEXANDER & G.R. CORAOR, J. Am. Chem. Soc. 73, 2721 (1951)
- [48] R.G. PEARSON, "Hard and Soft Acids and Bases" J. Wiley & Sons Inc. 1973
- [49] a. R.G. PEARSON, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963)
b. R.G. PEARSON & J. SONGSTAD, J. Am. Chem. Soc. 89, 1827 (1967)
c. R.G. PEARSON, J. Chem. Ed. 45, 581 et 643 (1968)
- [50] G. SCHWARZENBACH & M. SCHELLENBERG, Helv. 48, 28 (1965)
- [51] A. JACOT-GUILLARMOD, R. TABACCHI & J. PORRET, Helv. 53, 1491 (1970)
- [52] B. SAVILLE, Ang. Chem. Internat. Edit. 6, 928 (1967)
- [53] C. DUBOC, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1768
- [54] R.G. PEARSON, Chemistry in Britain 3, 103 (1967)

- [55] R.J. CROSS, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 3, 75 (1969)
- [56] F.A. COTTON & G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry"
Interscience Publishers 3ème éd.
1972 New-York
- [57] J. BOTTIN, O. EISENSTEIN, C. MINOT & T.A. NGUYEN, *Tetr. Lett.*
1972, 3015
- [58] K.H. THIELE & J. MUELLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 362, 113 (1969)
- [59] I.W. BASSI, G. ALLEGRA, R. SCORDAMAGLIA & G. CHIOCCOLA, *J. Am.*
Chem. Soc. 93, 3787 (1971)
- [60] R. TABACCHI & A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv.* 53, 1977 (1970)
- [61] E.C. ASHBY, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 2133
- [62] H. STOECKLI-EVANS, *Helv. à paraître*
- [63] K.H. THIELE & N. SCHAEFER, *Z. anorg. allg. Chem.* 379, 63 (1970)
- [64] D'ANS-LAX, "Taschenbuch für chemiker und physiker" Band III
Springer Verlag 3ème éd., Berlin, 1973
- [65] R. TABACCHI & A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 25, 326 (1971)
- [66] K.S. BOUSTANY, K. BERNAUER & A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv.* 50
1305 (1967)
- [67] G.R. DAVIES, J.A.J. JARVIS & B.T. KILBOURN, *Chem. Comm.* 1971, 1511
- [68] D. BRITNELL, M.G.B. DREW, G.W.A. FOWLES & D.A. RICE, *Chem. Comm.*
1972, 462
- [69] A. FELTZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 332, 35 (1964)
- [70] G. BAEHR & G. ZOCHÉ, *Ber.* 88, 1450 (1955)
- [71] F. CASTELLI & P. CANONNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 317
- [72] E.P. KOHLER & J.L.E. ERICKSON, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 2301 (1931)
- [73] F.P. TREADWELL, "Manuel pratique de chimie analytique", tome II
"Analyse quantitative", p. 99, Dunod, Paris, 1948
- [74] G. SCHWARZENBACH & A. WILLI, *Helv.* 34, 528 (1951)
- [75] G. SCHWARZENBACH, "Die Komplexometrische Titration", F. Enke,
Stuttgart (1956)
- [76] W. BIEDERMANN & G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 2, 56 (1948)
- [77] M.J. MILES, W.J. MESIMER & M.A.E. ATKIN, *Anal. Chem.* 30, 361 (1958)
- [78] V. ZANKER & W. SCHMID, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 90, 2253 (1957)
- [79] M. COCIVERA, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 672 (1966)
- [80] H. BUERGER & H.J. NEESE, *Chimia* 24, 209 (1970)
- [81] R. TABACCHI, K.S. BOUSTANY & A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv.* 53, 1971
(1970)

